Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова
Геологический факультет

В.С. Куражковская, Е.Ю. Боровикова

ИНФРАКРАСНАЯ И МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Допущено УМС по Геологии УМО классических университетов в качестве учебного пособия для студентов специальности «ГЕОХИМИЯ» специализации «кристаллография и кристаллохимия»

2008

УДК 548.75 (07)
ББК 24.5; 22.344

Ответственный редактор академик РАН, профессор В.С. Урусов
Рецензент старший научный сотрудник, кандидат г. – м. наук М.Ф. Вигасина

Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю.
Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия кристаллов. Учебное пособие. -
М.: Геологический факультет, 2008. – 98 с., 93 илл. (19 табл., 74 рис.)

Учебное пособие охватывает тематику курса лекций «Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия». В нем содержатся основные положения теории этих двух методов, расширяющих и уточняющих наши знания о строении кристаллов минералов и неорганических соединений. Приводятся ИК- и мессбауэровские спектры основных породообразующих минералов. Обсуждается связь ИК-спектров, позиционной симметрии сложных ионов в структуре и пространственной группы кристаллов, а также влияние конденсации анионных радикалов в структуре кристалла на характер ИК-спектра. Показана возможность изучения изоморфизма и катионной упорядоченности методом мессбауэровской спектроскопии.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности «геохимия» специализации «кристаллография и кристаллохимия», а также для студентов и аспирантов специальности «Геохимия» углубляющих свое образование в области инфракрасной и мессбауэровской спектроскопии минералов.

Печатается по решению Ученого Совета геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова от 25.09.2008

© Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю., 2008

Введение **4**

Часть I Инфракрасная спектроскопия **5**

Глава I Колебательные спектры кристаллов со сложными ионами. Методы интерпретации. **5**

§ 1 Нормальные колебания. **5**

§ 2 Симметрия нормальных колебаний и правила отбора. **9**

§ 3 Нормальные колебания треугольных (BO_3, CO_3) атомных группировок (сложных ионов). **15**

§ 4 Нормальные колебания тетраэдрических атомных группировок – сложных ионов (SiO_4, PO_4, SO_4, BO_4). Колебательные спектры кристаллов, содержащих сложные тетраэдрические ионы. **18**

§ 5 Фактор-групповой анализ нормальных колебаний в кристаллах. **24**

Глава II Инфракрасные спектры минералов с конденсированными анионами. **27**

§ 1 ИК-спектры диортосиликатов. **27**

§ 2 ИК-спектры кольцевых силикатов. **30**

§ 3 ИК-спектры цепочечных силикатов. **32**

§ 4 ИК-спектры ленточных силикатов. **34**

§ 5 ИК-спектры слоистых силикатов. **35**

§ 6 ИК-спектры каркасных силикатов. **36**

Глава III ИК-спектры минералов, содержащих молекулы H_2O и ионы OH^- **41**

Глава IV Влияние кристаллохимических факторов на положение полос в ИК-спектрах. **47**

Глава V ИК-спектры оксидных минералов. **53**

Глава VI Приборы для получения ИК-спектров поглощение и подготовка образцов для анализа. **56**

§ 1 Приборы для получения ИК спектров. **56**

§ 2 Подготовка образцов для анализа. **57**

Часть II Мессбауэровская спектроскопия **59**

Глава I Основы мессбауэровской спектроскопии кристаллов. **59**

§ 1 Сведения о строении ядер Атомов. ядерные переходы. Испускание γ-квантов ядрами **59**

§ 2 энергия отдачи. Сущность эффекта мессбауэра **62**

§ 3 Мессбауэровские изотопы **64**

§ 4 Электронное строение атома железа. Расщепление его d – орбиталей по уровням энергии кристаллическим полем лигандов. **65**

§ 5 Мессбауэровские спектрометры **69**

§ 6 Параметры мессбауэровских спектров величина эффекта **71**

Глава II Интерпретация мессбауэровских спектров силикатов - породообразующих минералов **84**

Используемая литература **97**

План практических занятий **98**

ВВЕДЕНИЕ

Это учебное пособие создано на основе курса лекций «Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия», который читается на геологическом факультете МГУ для студентов специальности «Геохимия» специализации «кристаллография и кристаллохимия» в 7-ом семестре (28 часов, зачет). Оно включает также минимальные сведения для самостоятельных занятий (тематику практических занятий, вопросы и задания по каждому разделу).

Метод рентгеноструктурного анализа выявляет усредненную структуру кристалла, определяемую по большинству острых рефлексов и описываемую той или иной пространственной группой. Метод инфракрасной спектроскопии, чувствительный к ближнему порядку расположения атомов в структуре, полезен при изучении тонких особенностей реальной структуры кристаллов. С его помощью изучают колебания сложных анионов в структуре кристалла, таких как SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, BO_3^{3-}, CO_3^{2-} и т.д., силы связи внутри которых значительно превосходят силы связи этих анионов с катионной подрешеткой. При этом изоморфные замещения в катионных позициях влияют на положение полос колебаний сложных анионов. Зная пространственную группу кристалла и группу позиционной симметрии сложного иона в структуре, можно рассчитать число полос колебаний этого иона в основных областях спектра. Катионная упорядоченность, приводящая к понижению симметрии кристалла, не всегда определяемому методами порошковой дифрактометрии, отражается на числе полос в ИК-спектре и может быть исследована этим методом. Политипные модификации, обладающие близким строением и неразличимые по порошковым дифрактограммам, также могут быть успешно изучены методом ИК спектроскопии, поскольку даже очень близкие политипы имеют разное число полос колебаний сложных ионов в основных областях спектра.

Метод мессбауэровской спектроскопии изучает взаимодействие ядра атома с собственными электронами и электронами лигандов. Исследование столь тонких взаимодействий позволяет определить валентность ионов, их координационное число, степень ионности-ковалентности химической связи в пределах одного валентного состояния, степень искажения полиэдров. Это в свою очередь позволяет определить распределение катионов по неэквивалентным позициям структуры, изоморфизм и катионную упорядоченность в эквивалентных позициях.

Представленные в данной работе спектроскопические методы дополняют и уточняют наши знания о строении кристаллов, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа.

ЧАСТЬ I
ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

ГЛАВА I
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ СО СЛОЖНЫМИ ИОНАМИ. МЕТОДЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ.

§ 1 НОРМАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ.

Если тело с массой *m*, подвешенное на однородном упругом стержне, сместить из его равновесного положения по направлению x и предоставить его самому себе, то при отсутствии трения в точке подвеса, оно будет совершать в этом направлении простые гармонические колебания (рис. 1). Гармонические колебания описываются моделью математического маятника. Квазиупругая сила *K* для смещения на расстояние *x* противоположна величине смещения: $K = -k_x x$. Фактор пропорциональности k_x называется силовой постоянной в направлении *x*. Частота простых гармонических колебаний тела в направлении *x* связана с силовой константой формулой:

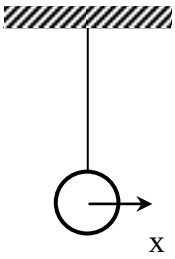


Рис. 1.
Колебания тела, подвешенного на упругом стержне

$$\nu_x = (1/2\pi)\sqrt{k_x/m}$$

Если тело с массой *m* смещено в направлении *y* (перпендикулярно плоскости рисунка) и предоставлено самому себе, оно также будет совершать простые гармонические колебания в направлении *y* с частотой

$$\nu_y = (1/2\pi)\sqrt{k_y/m},$$

где k_y – силовая постоянная в направлении *y*. Если смещать тело в произвольном направлении в плоскости *xy*, оно будет совершать сложные движения, которые, однако, являются наложением двух простых гармонических колебаний, имеющих разные частоты по взаимно перпендикулярным направлениям. Простые колебания, на которые может быть разложено сложное движение, называются нормальными колебаниями.

Если тело с массой *m* подвесить на упругой пружине, и вывести его из положения равновесия в направлении *z* (растягивая пружину), оно будет совершать простое гармоническое колебание с частотой ν_z. Если смещать тело в любом другом

направлении, то в результате получается сложное движение, которое теперь является не плоским, а пространственным, и может быть разложено на три простые гармонические движения – **нормальные** колебания с соответствующими частотами в направлении трех координатных осей.

Двухатомная молекула может быть представлена как макроскопическая модель из двух шаров с массами m_1 и m_2, связанными упругой пружиной. Система будет совершать простые гармонические колебания вдоль линии, связывающей эти шары. В соответствии с классической механикой, частота ν колебаний двухатомной молекулы связана с силовой постоянной κ и приведенной массой μ двух атомов выражением:

$$\nu = (1/2\pi)\sqrt{\kappa/\mu}\,, \quad (1) \qquad \text{где } \mu = (m_1 * m_2)/(m_1+m_2).$$

В многоатомных молекулах или сложных ионах (например CO_3^{2-}, SiO_4^{4-}, PO_4^{3-} и т.д.) ситуация более сложная, т.к. все атомы совершают свои собственные гармонические колебания. Однако, любое из этих крайне сложных движений атомных групп может быть представлено как наложение ряда нормальных или фундаментальных колебаний.

Число нормальных колебаний атомной группы, определяется следующими соображениями. Система из N атомов имеет $3N$ степеней свободы в соответствии с тремя независимыми координатами x, y, z. Поступательное движение системы как целого описывается тремя координатами центра тяжести. Вращение системы как целого также может быть описано в общем случае тремя координатами. Число остающихся колебательных степеней свободы $Z = 3N - 6$ и оно соответствует числу фундаментальных или нормальных колебаний. Для задания ориентации линейных молекул достаточно двух координат (например, двух углов, образованных ось молекулы, с двумя координатными осями), поэтому линейные молекулы (например, CO_2) имеют $3N - 5$ колебательных степеней свободы.

Энергию молекулы в первом приближении можно разделить на три аддитивные составляющие, связанные 1) с вращением молекулы как целого, 2) с колебаниями образующих молекулу атомов и 3) с движением электронов в молекуле. Здесь и далее под молекулой подразумеваются также сложные ионы (CO_3, SiO_4, BO_4 и т.п.). Основой этого разделения является тот факт, что скорость движения электронов значительно больше скорости колебательного движения ядер, которая в свою очередь значительно больше скорости молекулярного вращения. Все эти движения подчиняются законам квантовой механики, согласно которой разрешенными являются только некоторые

дискретные уровни энергии. При помещении молекулы в электромагнитное поле передача энергии от поля к молекуле будет происходить только в том случае, когда для частоты выполняется условие резонанса Бора: $\Delta E = h\nu$, где ΔE – разность энергии двух квантовых состояний, h – постоянная Планка и ν – частота падающего света. Если $\Delta E = E'' - E'$, где E'' относится к квантовому состоянию молекулы с более высокой энергией, чем E', то молекула поглощает излучение с энергией ΔE и частотой $\nu = \Delta E / h$, когда она возбуждается от E' до E'', и излучает с той же частотой, когда она возвращается из состояния E'' в E'. Энергию поступательного движения молекулы при данном рассмотрении можно не учитывать.

Электромагнитное излучение характеризуется двумя величинами: длиной волны λ и частотой ν. В инфракрасном диапазоне длина волны обычно представлена в микрометрах (1 мкм = 10^{-4} см = 10^3 нм), а частота в герцах (Hz) (1 Hz = 1 $с^{-1}$) . Произведение этих величин равно скорости света ($c = \lambda\nu$ = 2,9979 *10^{10} см*$с^{-1}$ в вакууме). Дополнительный параметр, используемый в колебательной спектроскопии вместо частоты – волновое число $\bar{\nu}$, величина обратная длине волны и измеряемая в $см^{-1}$. Длина волны λ, частота ν, волновое число $\bar{\nu}$ и скорость света c связаны следующими отношениями: $\bar{\nu}$ ($см^{-1}$) = $10^4/\lambda$ (мкм) = ν ($с^{-1}$)/c (см * $с^{-1}$). Энергия E электромагнитного излучения прямо пропорциональна произведению частоты и волнового числа, но обратно пропорциональна длине волны:

$$E = h\nu = hc\bar{\nu} = hc/\lambda. \quad (2)$$

Так как вращательные уровни расположены сравнительно близко один к другому, переходы между ними характеризуются малыми частотами (большие длины волн). Действительно, чисто вращательные спектры проявляются в области 1$см^{-1}$ (10^4 мкм) и 10^2 $см^{-1}$ (10^2 мкм). Расстояние между уровнями колебательной энергии больше и переходы между ними характеризуются большими частотами (меньшими длинами волн), чем вращательные переходы. Вследствие этого чисто колебательные спектры наблюдаются в области между 10^2 $см^{-1}$ (10^2 мкм) и 10^4 $см^{-1}$ (1 мкм). Уровни электронной энергии обычно сильно раздвинуты, и электронные спектры проявляются в области 10^4 $см^{-1}$ (1 мкм) – 10^5 $см^{-1}$ (10^{-1} мкм). Таким образом, чисто вращательные, колебательные и электронные спектры наблюдаются соответственно в микроволновой и дальней инфракрасной областях, в инфракрасной области и в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

На рисунке 2 показаны переходы рассмотренных трех типов для двухатомных молекул.

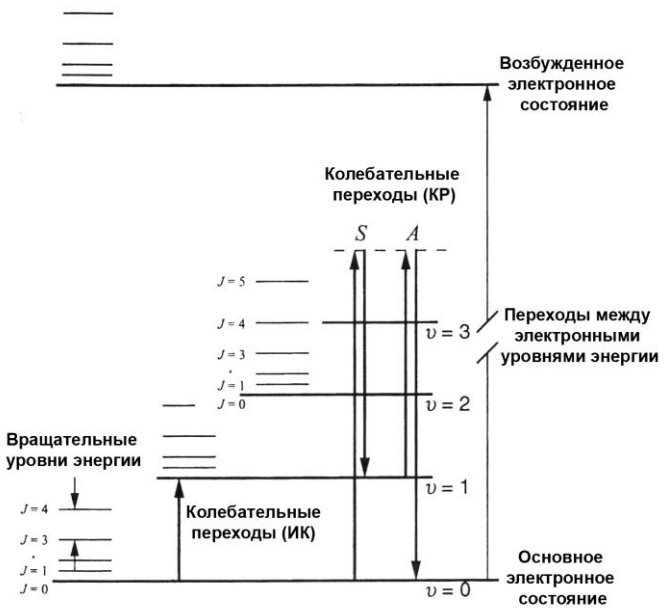


Рис.2 Уровни энергии двухатомной молекулы
(S – стоксов сдвиг, A – антистоксов сдвиг)
υ – колебательные энергетические уровни

Колебательные спектры экспериментально наблюдаются как инфракрасные спектры и как спектры комбинационного рассеяния, однако физическая природа этих двух типов различна. Инфракрасные спектры возникают в результате переходов между двумя колебательными уровнями молекулы или сложного иона, находящегося в основном электронном состоянии, и наблюдаются как спектры поглощения в инфракрасной области. Спектры комбинационного рассеяния возникают при электронной поляризации, вызванной ультрафиолетовым или видимым излучением. Когда молекула облучается монохроматическим светом с частотой ν, то вследствие электронной поляризации молекулы, вызванной падающим светом, последняя излучает свет с частотой ν (релеевское рассеяние), а также $\nu \pm \nu_i$ (комбинационное рассеяние), где ν_i – колебательная частота. Таким образом, колебательные частоты наблюдаются в виде комбинационных смещений линии с частотой падающего света ν в ультрафиолетовой или видимой области спектра. Рассеянный фотон может иметь как меньшую энергию (стоксов сдвиг), так и большую энергию (антистоксов сдвиг) относительно падающего фотона.

Согласно правилу отбора для гармонического осциллятора разрешены все переходы между соседними энергетическими подуровнями $\Delta\upsilon = \pm 1$. (рис. 2) Но при обычных условиях могут наблюдаться только фундаментальные частоты, соответствующие нормальным колебаниям, которые возникают при переходе с уровня $\upsilon = 0$ на уровень $\upsilon = 1$ в основном электронном состоянии молекулы. Еще два типа колебаний могут происходить от нормальных колебаний: составные (комбинационные) частоты, являющиеся суммой или разностью двух различных фундаментальных частот

и обертона, соответствующие частотам, кратным какой либо фундаментальной частоте. Например, для молекулы H_2O полосы поглощения наблюдаются при ~3600 и 1600 $см^{-1}$. Слабая полоса при 5200 $см^{-1}$ соответствует комбинационному колебанию, а слабая полоса при 7200 $см^{-1}$ первому обертону полосы 3600 $см^{-1}$. Обертона и составные частоты фундаментальных колебаний правилом отбора для гармонического осциллятора запрещены. Однако, вследствие некоторой ангармоничности (несинусоидальности) колебаний они наблюдаются в спектре в виде слабых полос.

Помимо длины волны важной характеристикой вещества является интенсивность поглощения, зависящая от того, какая доля падающей энергии поглощается определенным количеством вещества. Для количественных расчетов удобно использовать уравнение Ламберта-Бэра:

$$\lg I_0/I = A = \varepsilon ct, \quad (3)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения, I – интенсивность излучения прошедшего через образец, A (от англ. absorbance) – оптическая плотность, ε – линейный коэффициент поглощения (представляет собой оптическую плотность слоя толщиной 1 см при концентрации поглощающего вещества 1 моль/л), c - концентрация поглощающего вещества, t – толщина слоя поглощающего вещества.

§ 2 СИММЕТРИЯ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ И ПРАВИЛА ОТБОРА.

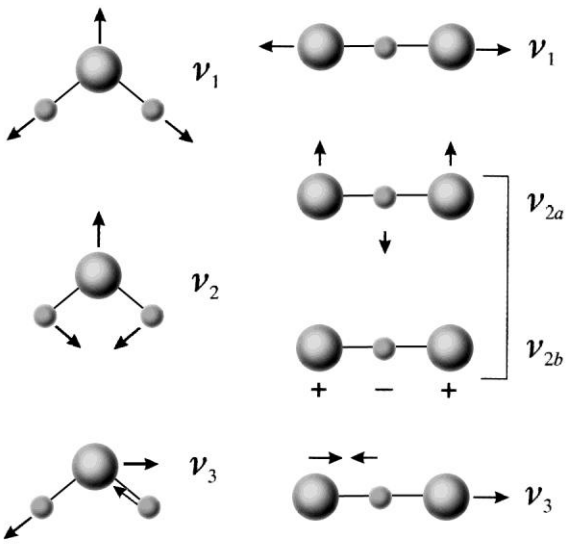


Рис. 3 Формы нормальных колебаний молекул H_2O и CO_2

Нормальные колебания различаются по типу и симметрии. На рис. 3 показаны формы нормальных колебаний молекул H_2O и CO_2. При каждом нормальном колебании отдельные ядра совершают простые гармонические колебания в направлении, показанном стрелкой, и все ядра имеют одну и ту же частоту колебания (т.е. частоту нормального колебания). Существуют два основных типа колебаний: 1) **валентные** (ν), характеризующиеся изменением длин связи и 2) **деформационные** (δ), при которых изменяется один или более углов связи, в то время, как длины связи остаются

неизменными. Частоты валентных колебаний обычно выше, чем частоты деформационных. И те и другие колебания делятся на **симметричные** (ν_s, δ_s), при которых симметрия атомной группы не меняется, и **асимметричные** (ν_{as}, δ_{as}), при которых симметрия молекулы или сложного иона изменяется во время колебания. В высокосимметричных атомных группах (с осями симметрии выше 2) имеет место вырождение колебаний. В этом случае два или три колебания, в зависимости от степени вырождения, имеют различные координаты, но одну и ту же энергию, вызывая поглощение излучения при одной длине волны.

Согласно числу колебательных степеней свободы ($3N$ - 6) мы вправе ожидать три нормальных колебания для H_2O и четыре ($3N$ - 5) колебания для линейной молекулы CO_2. Обе молекулы имеют два валентных колебания: одно симметричное ν_s (или ν_1), где обе связи растягиваются или сжимаются одновременно и одно асимметричное ν_{as} (или ν_3), где одна связь сжимается, в то время как другая удлиняется. Молекула H_2O имеет одно деформационное колебание δ (или ν_2). В молекуле CO_2 имеется два деформационных колебания, перпендикулярных друг другу (ν_{2a} и ν_{2b}). Оба обладают одинаковой энергией, переводятся друг в друга осью бесконечного порядка линейной молекулы и являются дважды вырожденными. Трижды вырожденные колебания встречаются у атомных группировок, имеющих более чем одну ось третьего порядка.

В инфракрасном спектре любой атомной группировки (молекулы, сложного иона) проявляются только те колебания, которые разрешены правилами отбора для этой группировки. Правила отбора определяются симметрией молекулы. Нормальное колебание должно быть либо симметричным, либо асимметричным, либо вырожденным для каждой операции симметрии. С квантово-механической точки зрения колебание активно в инфракрасном спектре, если при этом изменяется дипольный момент атомной группировки, и колебание активно в спектре комбинационного рассеяния, если при этом изменяется поляризуемость группировки.

Из рис. 3 видно, что в инфракрасном спектре активны все колебания молекул H_2O и CO_2 (кроме колебания ν_1 последней), т.к. они приводят к изменению дипольного момента. Колебание ν_1 молекулы CO_2 неактивно в ИК-спектре, поскольку при нем дипольный момент молекулы равен нулю и остается неизменным. В многоатомной молекуле (сложном ионе), имеющей центр симметрии, колебания, симметричные относительно центра симметрии, являются активными в спектре комбинационного рассеяния и неактивными в ИК-спектре, а колебания асимметричные относительно

центра симметрии, активны в ИК-спектре и не активны в КР-спектре. Это называется правилом альтернативного запрета.

Нормальные колебания классифицируются по типам симметрии, т.е. по поведению форм этих колебаний по отношению к элементам симметрии сложного иона. Буквой *A* обозначается колебание, симметричное относительно «главной» поворотной оси симметрии сложного иона C_n, *B* – колебание, асимметричное относительно этой оси. Индекс «1» (A_1, B_1) означает симметричность колебания относительно других осей второго порядка (C_2) или вертикальных плоскостей симметрии (σ_v) сложного иона. Индекс «2» (A_2, B_2) означает асимметричность колебания относительно этих же элементов симметрии. Штрих (*A*', *B'*) и два штриха (*A*", *B*") отвечают, соответственно, колебаниям симметричному и асимметричному относительно горизонтальной плоскости симметрии, перпендикулярной «главной» оси (σ_h). Буквы «*g*» и «*u*» (A_g, B_g; A_u, B_u) означают симметричность и асимметричность колебания относительно центра инверсии *i*. Обозначение C_n соответствует и классу симметрии молекулы, и поворотной оси симметрии. Плоскости обозначаются значком σ. Дважды вырожденные колебания обозначаются буквой *E*, трижды вырожденные - *F*. Колебания, симметричные относительно всех элементов симметрии данной группы, называются полносимметричными.

В математической теории групп операция идентичности обозначается *I*, поворота C_n^+ и C_n^- [1], отражения σ_1, σ_2 и т.д. Например, элементы точечной группы C_{3v} обозначают: *I*, $2C_3$ (C_3^+ и C_3^-) и 3 σ_v.

В случае молекул характеризующихся точечной группой C_1, имеется только один тип нормальных колебаний *A*, который можно считать симметричным относительно тождественной операции симметрии *I*. В точечных группах C_2 (одна ось симметрии второго порядка), C_s (одна плоскость), C_i (центр симметрии) имеется только один элемент симметрии. Колебания могут быть симметричными и асимметричными по отношению к этому единственному элементу симметрии. Таким образом, колебания в каждой из этих точечных групп описываются двумя типами симметрии: *A* и *B* (группа C_2), *A*' и *A*" (C_s) и A_g и A_u (C_i).

Ниже приводятся типы симметрии нормальных колебаний для некоторых точечных групп, которые будут использованы в этой работе.

[1] «+» и «-» означают в данном случае поворот по и против часовой стрелки

С типами симметрии колебаний всех 32 точечных групп можно ознакомиться в специальной литературе [Герцберг, 1949, Накамото, 1991]. В таблицах типов симметрии колебаний точечных групп в первой строке указаны точечная группа и операции симметрии, включая и тождественную операцию *I*. Ниже приводятся типы симметрии колебаний, принадлежащие к этому классу симметрии, по отношению к операциям симметрии, указанным в верхней строке. Обозначения «+1» и «-1» обозначают «симметричный» и «асимметричный».

Точечные группы C_{2v} (*mm*2), C_{2h} (2/*m*) и D_2 (222).

Таблица 1

Типы симметрии колебаний в точечной группе C_{2v}

C_{2v}	I	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	+1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	-1	-1
B_1	+1	-1	+1	-1
B_2	+1	-1	-1	+1

В точечной группе C_{2v} колебания могут быть симметричны и асимметричны относительно оси C_2 (*A* и *B*) и симметричны и асимметричны относительно вертикальных плоскостей симметрии (A_1, A_2, B_1, B_2).

В группе C_{2h} колебания могут быть симметричны и асимметричны относительно оси C_2 (*A* и *B*) и относительно центра инверсии (значки «*g*» и «*u*»). Поведение колебаний по отношению к плоскости симметрии следует из их симметричности и асимметричности по отношению к первым двум элементам симметрии группы. В группе D_2 может быть полносимметричное колебание (*A*) и колебания, асимметричные к одной из трех осей C_2.

Таблица 2

Типы симметрии колебаний в точечной группе C_{2h}

C_{2h}	I	$C_2(z)$	$\sigma_h(xy)$	i
A_g	+1	+1	+1	+1
A_u	+1	+1	-1	-1
B_g	+1	-1	-1	+1
B_u	+1	-1	+1	-1

Таблица 3

Типы симметрии колебаний в точечной группе D_2

D_2	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
A	+1	+1	+1	+1
B_1	+1	+1	-1	-1
B_2	+1	-1	+1	-1
B_3	+1	-1	-1	+1

Точечные группы C_{3v} (3*m*) и D_3 (32).

Колебание по отношению к оси симметрии третьего порядка может быть только симметричным или вырожденным, но не асимметричным [Накамото, 1991]. Следовательно, точечные группы C_{3v} и D_3 обладают только двумя типами

невырожденных колебаний, которые оба симметричны по отношению к оси C_3, один из типов симметричен, а другой асимметричен относительно трех плоскостей $\sigma_{v.}$ (группа C_{3v}) или трех осей симметрии C_2 (группа D_3). Эти типы невырожденных колебаний обозначаются A_1 и A_2. Для обеих точечных групп имеется только один тип вырожденных колебаний E, так как поведение колебаний должно быть одинаковым по отношению ко всем трем плоскостям σ_v или ко всем трем осям симметрии C_2. Таким образом, для групп C_{3v} и D_3 имеется только три различных типа симметрии колебаний (табл. 4, 5).

Таблица 4

Типы симметрии колебаний в точечной группе C_{3v}

C_{3v}	I	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$
A_1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	-1
E	+2	-1	0

Таблица 5

Типы симметрии колебаний в точечной группе D_3

D_3	I	$2C_3(z)$	$3C_2$
A_1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	-1
E	+2	-1	0

Точечная группа D_{2d} ($\bar{4}2m$)

Таблица 6

Типы симметрии колебаний в точечной группе D_{2d}

D_{2d}	I	$2S_4(z)$	$S_4^2 = C_2''$	$2C_2$	$2\sigma_d$
A_1	+1	+1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	+1	-1	-1
B_1	+1	-1	+1	+1	-1
B_2	+1	-1	+1	-1	+1
E	+2	0	-2	0	0

В этой точечной группе колебания могут быть симметричны и асимметричны относительно зеркально-поворотных осей S_4 (A и B) и симметричны и асимметричны по отношению к осям симметрии C_2 (значки «1» и «2»). Поведение колебаний по отношению к диагональным плоскостям является производным от первых двух величин. Вырожденное колебание E не является ни симметричным, ни асимметричным по отношению ко всем элементам симметрии этой группы (значок «0») (табл. 6).

Точечные группы D_{3d} ($\bar{3}m$) и D_{3h} ($\bar{6}m2$)

В этих группах по отношению к оси третьего порядка колебания могут быть либо симметричными, либо вырожденными (см. стр. 12), но они могут быть симметричными

и асимметричными по отношению к осям второго порядка и центру инверсии (D_{3d}) и горизонтальной плоскости (D_{3h}). Отношение колебаний к диагональным или вертикальным плоскостям является производным от первых двух характеристик. Вырожденные колебания E нейтральны по отношению к осям C_2 и плоскостям σ_d и σ_v, но они могут быть симметричны или асимметричны по отношению к центру инверсии в группе D_{3d} (E_g и E_u) или горизонтальной плоскости в группе D_{3h} (E’ и E”). В таблицах 7 и 8 приведены типы колебаний для этих групп. Колебания A_{1g} и A_1’ в этих группах являются полносимметричными.

Таблица 7
Типы симметрии колебаний в точечной группе D_{3d}

D_{3d}	I	$2S_6$	$2C_3$	$3C_2$	$3\sigma_d$	i
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1
A_{1u}	+1	-1	+1	+1	-1	-1
A_{2g}	+1	+1	+1	-1	-1	+1
A_{2u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1
E_g	+2	-1	-1	0	0	+2
E_u	+2	+1	-1	0	0	-2

Таблица 8
Типы симметрии колебаний в точечной группе D_{3h}

D_{3h}	I	$2S_3$	$2C_3$	$3C_2$	$3\sigma_v$	σ_h
A_1'	+1	+1	+1	+1	+1	+1
A_1''	+1	-1	+1	+1	-1	-1
A_2'	+1	+1	+1	-1	-1	+1
A_2''	+1	-1	+1	-1	+1	-1
E'	+2	-1	-1	0	0	+2
E''	+2	+1	-1	0	0	-2

Точечная группа T_d ($\bar{4}3m$)

Таблица 9.
Типы симметрии колебаний в точечной группе T_d

T_d	I	$8C_3$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$3S_4^2 = 3C_2$
A_1	+1	+1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	-1	-1	+1
E	+2	-1	0	0	+2
F_1	+3	0	+1	-1	+1
F_2	+3	0	-1	+1	-1

Невырожденные колебания в этой группе могут быть по отношению к осям третьего порядка только симметричными, но одновременно они могут быть симметричными и асимметричными по отношению к шести диагональным плоскостям σ_d и, следовательно, по отношению к трем зеркальным осям четвертого порядка S_4. Таким образом, в группе имеются два типа симметрии невырожденных колебаний (A_1 и A_2). Более строгий анализ с помощью теории групп показывает, что в группе T_d имеется один дважды вырожденный тип симметрии колебаний E, как и для точечной группы C_{3v} и два трижды вырожденных типа симметрии колебаний F_1 и F_2, которые, соответственно,

симметричны или асимметричны по отношению к осям S_4 (табл. 9). По отношению к осям C_3 трижды вырожденные колебания не симметричны и не асимметричны (значок «0»).

§ 3 НОРМАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ТРЕУГОЛЬНЫХ (BO_3, CO_3) АТОМНЫХ ГРУППИРОВОК (СЛОЖНЫХ ИОНОВ).

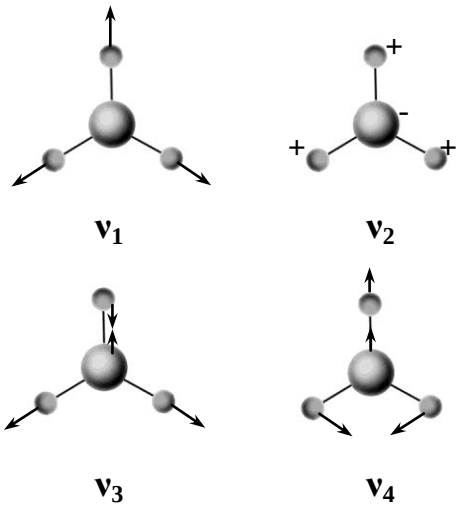


Рис. 4 Формы нормальных колебаний плоских атомных группировок TO_3

Нормальные колебания четырехатомной молекулы (TO_3) в форме правильного треугольника с симметрией D_{3h} представлены на рисунке 4. ν_1 и ν_3 соответствуют симметричному и асимметричному валентным, а ν_2 и ν_4 - симметричному и асимметричному деформационным колебаниям. Колебание ν_1 описывается типом симметрии A_1'. Оно является полносимметричным - симметричным относительно всех элементов симметрии точечной группы D_{3h} (см. табл. 8). Колебанию ν_2 отвечает тип симметрии A_2". Это колебание асимметрично относительно осей C_2 и горизонтальной плоскости σ_h. Как можно ожидать из числа разрешенных в этой группе нормальных колебаний $3N - 6$, два колебания (ν_3 и ν_4) должны быть дважды вырожденными. Так как они симметричны относительно горизонтальной плоскости σ_h, то это колебания E'.

При рассмотрении колебательных спектров кристаллов исходят из того, что в них имеются атомные группировки – сложные ионы (например, SiO_4, PO_4, BO_3 и т.п.), для которых силы взаимодействия между атомами внутри такой группы значительно превосходят силы, действующие между группами. Таким образом, могут быть выделены две группы колебаний этих сложных ионов: внутренние и внешние. Частоты внутренних колебаний сложных ионов значительно выше частот внешних колебаний (вращательных и поступательных движений сложных ионов в решетке кристалла).

Внутренние колебания сравнительно мало отличаются от колебаний изолированной молекулы в спектре газа. Для описания изменения спектра сложного

иона во внутреннем поле кристалла по сравнению с колебаниями изолированной молекулы в спектре газа используют понятие *позиционной симметрии* сложного иона – локальной симметрии центрального атома сложного иона в кристалле. Кристаллографическая точечная группа позиционной группы симметрии является одновременно подгруппой группы симметрии сложного иона в свободном состоянии и фактор-группы пространственной группы кристалла. Фактор-группа – это точечная кристаллографическая группа симметрии, соответствующая данной пространственной группе кристалла, например, D_{2h} – фактор группа пространственных групп *Pmmm, Pban, Cmcm* и др. (всего 28 пр. гр.) В общем случае позиционная симметрия ниже, чем симметрия молекулы в свободном состоянии. Поэтому частоты, запрещенные для газообразного состояния, могут слабо проявляться, а частоты вырожденных колебаний могут расщепляться в спектре поглощения кристалла.

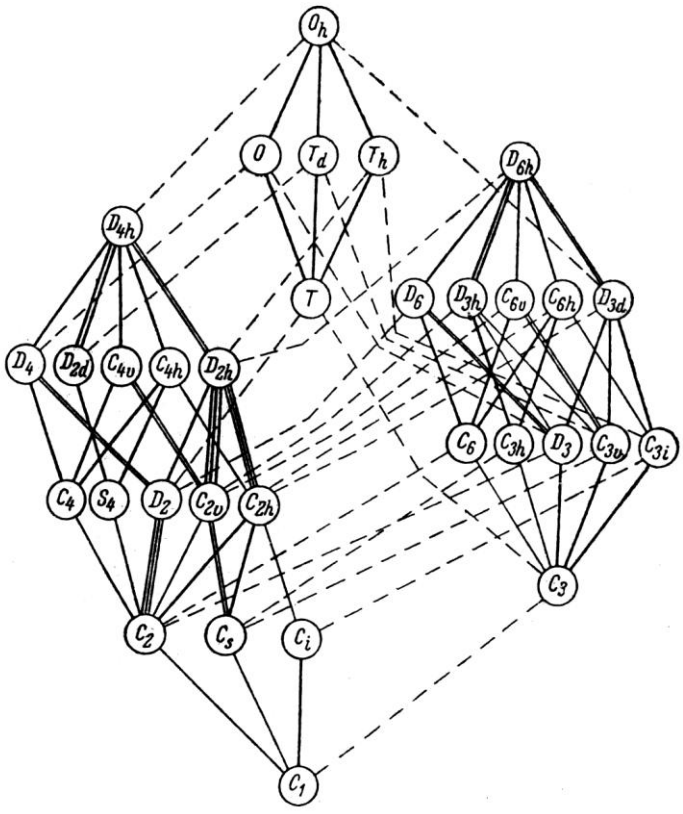


Рис. 5 Соотношения между группами и подгруппами 32 кристаллографических групп

Соотношение между группами и подгруппами для 32 кристаллографических точечных групп приведены на схеме (рис.5). В таблице 10 показано соответствие интернациональных символов точечных групп и обозначений Шенфлиса.

Рассмотрим на примере двух карбонатов, содержащих изолированные треугольные ионы CO_3 (кальцита и арагонита ($CaCO_3$)), переход от собственной симметрии изолированного сложного иона CO_3 (D_{3h}) к позиционным группам симметрии этого иона в кристаллах. Пространственная группа кальцита $R\bar{3}c$, фактор группа D_{3d}. Обращаясь к схеме на рисунке 5 можно видеть, что подгруппой двух групп (D_{3h} и D_{3d}) является группа D_3, которая и соответствует

позиционной симметрии сложного иона CO_3 в структуре кальцита. Обращаясь к типам симметрии колебаний в точечных группах D_{3h} и D_3 (табл. 5, 8) можно проследить, как изменяется тип колебаний иона CO_3 в кальците по сравнению со свободным карбонат-ионом. (табл. 11)

Таблица 10

Сингония	**Интернациональный символ**	**Обозначение Шенфлиса**
Триклинная	1, $\bar{1}$	C_1, C_i
Моноклинная	2, *m*, 2/*m*	C_2, C_s, C_{2h},
Ромбическая	222, *mm*2, *mmm*	D_2, C_{2v}, D_{2h},
Тригональная	3, $\bar{3}$, 322	C_3, C_{3i}, D_3,
	3*mm*, $\bar{3}m$	C_{3v}, D_{3d},
Тетрагональная	4, $\bar{4}$, 4/*m*,	C_4, S_4, C_{4h},
	422, 4*mm*, $\bar{4}$2*m*,	D_4, C_{4v}, D_{2h},
	4/*mmm*	D_{4h}
Гексагональная	6, $\bar{6}$, 6/*m*,	C_6, S_3, C_{6h},
	622, 6*mm*, $\bar{6}$2*m*,	D_6, C_{6v}, D_{3h},
	6/*mmm*	D_{6h}
Кубическая	23, *m*3, $\bar{4}$3*m*,	*T*, T_h, T_d,
	432, $m\bar{3}m$	*O*, O_h

Соответствие интернациональных символов точечных групп и обозначений Шенфлиса.

Таблица 11

Корреляционная таблица типов симметрии колебаний для точечных групп D_{3h}, D_3, C_s

Точечная группа	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
D_{3h}	A_1'(н.а.)*	A_2"	*E*'	*E*'
D_3	A_1 (н.а.)	A_2	*E*	*E*
C_s	*A*'	*A*"	*A*'+*A*'	*A*'+*A*'

**Примечание: н.а. – колебание не активное в ИК спектре*

Из таблицы видно, что никаких изменений правил отбора при этом переходе не происходит. Полносимметричное колебание A_1' или A_1 не активно в ИК-спектре.

Пространственная группа арагонита *Pmcn*, фактор-группа D_{2h}. Обращаясь к схеме на рис. 5 можно видеть, что подгруппой одновременно групп D_{3h} и D_{2h} является группа C_{2v}, переходящая далее в C_s. В арагоните ион CO_3 обладает позиционной симметрией C_s. В этой группе становится активным симметричное валентное колебание ν_1 (*A'*) и снимается вырождение с дважды вырожденных колебаний (*E'*) свободного карбонат-иона (группа D_{3h}).

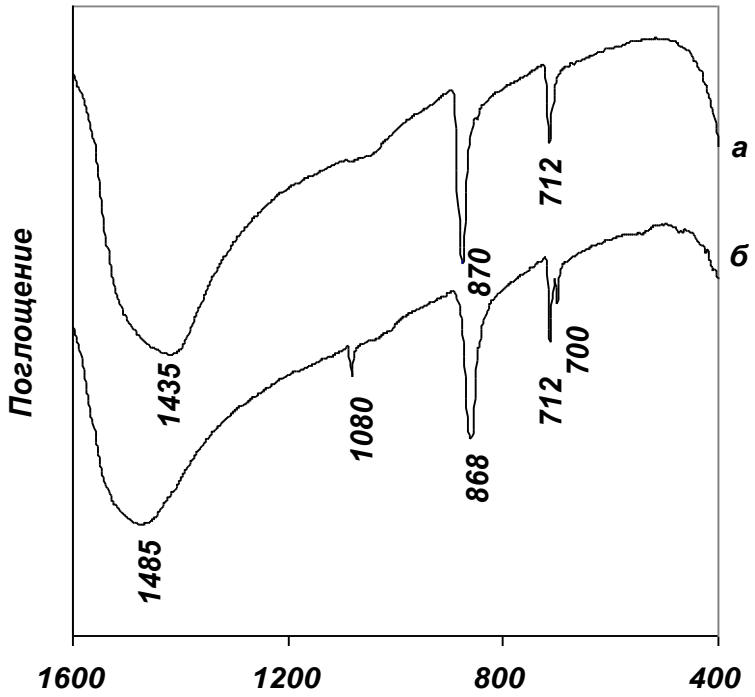


Рис. 6 ИК-спектры: а) кальцита и б) арагонита

На рисунке 6 представлены ИК-спектры: а) кальцита и б) арагонита. В спектре кальцита наиболее интенсивная и высокочастотная полоса 1435 см$^{-1}$ соответствует валентному асимметричному колебанию ν_3 (*E*), колебание ν_1 (*A'*) не активно в ИК-спектре. Полосы в области ~ 870 и 710 см$^{-1}$ отвечают соответственно симметричному (ν_2) и асимметричному (ν_4) деформационным колебаниям. В спектре арагонита наблюдается новая полоса симметричного валентного колебания ν_1 (*A'*) 1080 см$^{-1}$ и расщепление полосы ν_4 колебания. Из-за близкого расположения двух максимумов ν_3 колебаний (1504 и 1492 см$^{-1}$) они перекрываются и дают одну широкую полосу с максимумом ~ 1485 см$^{-1}$.

§ 4 НОРМАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ АТОМНЫХ ГРУППИРОВОК – СЛОЖНЫХ ИОНОВ (SiO_4, PO_4, SO_4, BO_4). КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ ИОНЫ.

На рисунке 7 представлены нормальные колебания тетраэдрической TO_4 группы с симметрией T_d. ν_1 и ν_3 соответствуют симметричному и асимметричному валентным колебаниям, ν_2 и ν_4 - симметричному и асимметричному деформационным колебаниям. Из числа нормальных колебаний в этой группе ($3N - 6 = 9$) одно (ν_2) – дважды (*E*) и два (ν_3 и ν_4) – трижды вырожденные (F_2) (см. табл. 9 на стр. 14). Цифра «2» трижды

вырожденных колебаний показывает, что они асимметричны относительно зеркально-поворотных осей S_4. ν_1 представлено полносимметричным типом колебаний A_1. Это колебание, а также дважды вырожденное колебание E (нейтральное по отношению к осям S_4) не активны в ИК-спектре, так как при них дипольный момент группировки не изменяется (табл. 12). Таким образом, в спектре изолированной тетраэдрической группировки с симметрией T_d должно присутствовать две полосы нормальных колебаний - ν_3 и ν_4. В ИК-спектрах кристаллов с тетраэдрическими ионами большой интенсивностью обладают полосы, соответствующие ν_3 и ν_4 колебаниям. Вследствие понижения позиционной симметрии сложного иона в кристалле частоты вырожденных колебаний часто расщепляются, а колебания, не активные в ИК-спектре свободного иона, становятся активными в спектре кристалла.

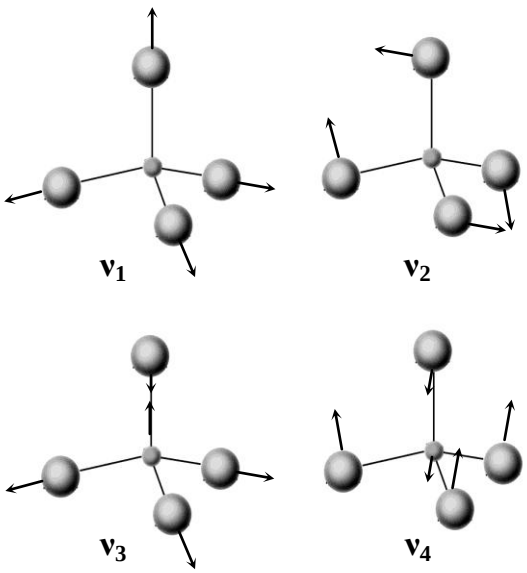


Рис.7 Формы нормальных колебаний тетраэдрической атомной группы TO_4

Рассмотрим изменение позиционной симметрии тетраэдрического иона SiO_4 и связанное с этим изменение числа полос колебаний в структуре оливина (Mg, Fe)SiO_4 по сравнению с изолированным свободным ионом с симметрией T_d. Пространственная группа оливина *Pmcn*, фактор-группа D_{2h}. Обращаясь к схеме на рисунке 5 можно видеть, что понижение симметрии тетраэдрического иона с симметрией T_d может идти двумя путями: через тетрагональные и тригональные группы. В случае оливина позиционная группа симметрии SiO_4 иона C_s является одновременно подгруппой фактор-группы кристалла D_{2h} (через C_{2v}) и группы симметрии тетраэдра T_d. Понижение симметрии тетраэдрического иона идет по тригональной ветви схемы на рис. 5 через группу C_{3v}. В корреляционной таблице 12 показано, как это понижение позиционной симметрии тетраэдрического иона приводит к увеличению числа полос в ИК-спектре.

Таблица 12

Корреляционная таблица типов симметрии колебаний для точечных групп T_d, C_{3v}, C_s

Точечная группа	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	A_1 (н.а.)	E (н.а.)	F_2	F_2
C_{3v}	A_1	E	$A_1 + E$	$A_1 + E$
C_s	A'	$A' + A''$	$2A'+A''$	$2A'+A''$

В группе C_{3v} колебания A_1 и E становятся активными, поскольку в этой группе нет центра инверсии и дипольный момент изменяется. В группе есть только одна ось высшего порядка (C_3) и поэтому с трижды вырожденных колебаний частично снимается вырождение: $A_1 + E$. В группе C_s нет осей высшего порядка и вырождение снимается полностью $E \rightarrow A' + A''$.

Таким образом, в спектре оливина с позиционной симметрией иона SiO_4 C_s мы вправе ожидать все девять полос: одну полосу ν_1 колебания, две полосы ν_2 и по три полосы ν_3 и ν_4 колебаний. На ИК-спектре оливина (рис. 8) интенсивные высокочастотные полосы (980 – 880 $см^{-1}$) относятся к асимметричным валентным колебаниям ν_3, полоса 835 $см^{-1}$ – к валентному симметричному колебанию ν_1, а три полосы в области 605 - 470 $см^{-1}$ - к деформационным асимметричным ν_4 колебаниям SiO_4 иона. Валентные симметричные ν_2 колебания расположены в области ниже 400 $см^{-1}$ и не могут быть зафиксированы используемым прибором.

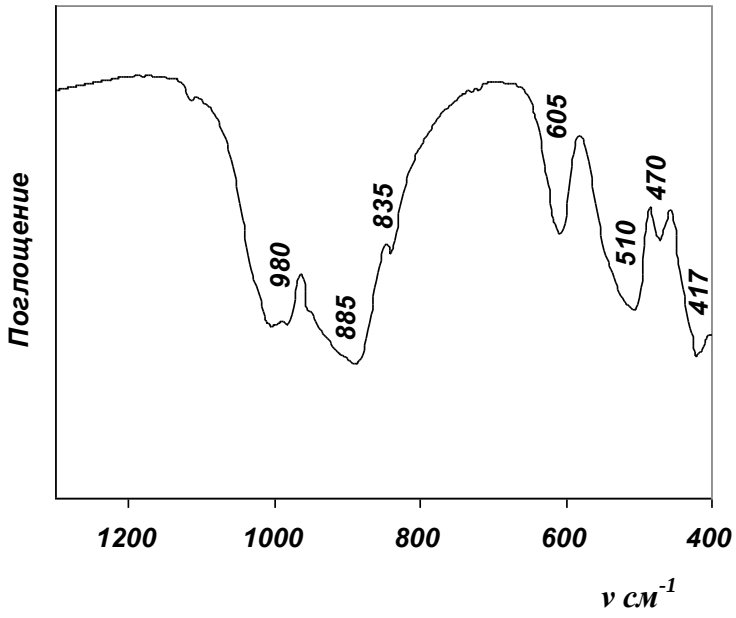


Рис. 8 ИК-спектр оливина.

Пространственная группа апатита $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ $P6_3/m$. Фактор-группа C_{6h}. Группа позиционной симметрии иона PO_4 также C_s. Переход от фактор-группы C_{6h} к группе позиционной симметрии C_s происходит через группу C_{3h}

(см. схему на рис. 5). Понижение тетраэдрической симметрии группы T_d до C_s происходит так же, как и в предыдущем случае, через C_{3v}.

В ИК-спектре апатита (рис. 9) полосы в области 1100 – 1040 см$^{-1}$ относятся к ν_3 колебаниям, причем из-за близкого расположения двух низкочастотных полос, они не разрешены, и представлены одной широкой полосой с максимумом 1045 см$^{-1}$. Малоинтенсивная полоса 965 см$^{-1}$ отвечает ν_1, а полосы 602 и 577 см$^{-1}$ - ν_4 колебаниям. Как и в случае ν_3 колебаний, две низкочастотные полосы не разрешены. Слабая полоса 473 см$^{-1}$ отвечает ν_2 колебаниям, вторая полоса ν_2 колебаний находится при более низких частотах.

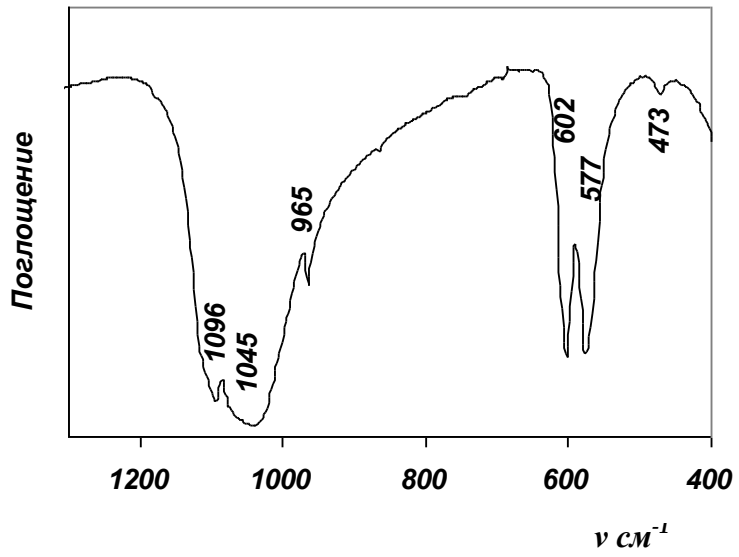


Рис. 9. ИК-спектр апатита.

Вторая возможность понижения симметрии тетраэдрического иона с симметрией T_d в поле кристалла происходит через тетрагональные группы (см. схему на рис. 5): $T_d \rightarrow D_{2d} \rightarrow S_4 \rightarrow C_2 \rightarrow C_1$. Рассмотрим на примере андрадита $Ca_2Fe_3[SiO_4]_3$ (пр. группа $Ia3d$, фактор-группа O_h), как происходит изменение числа и типа колебаний при понижении позиционной симметрии иона SiO_4 до S_4 (табл. 13).

Таблица 13

Корреляционная таблица типов симметрии колебаний для точечных групп T_d, D_{2d}, S_4, C_2

Точечная группа	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	A_1 (н.а.)	E (н.а.)	F_2	F_2
D_{2d}	A_1 (н.а.)	A_1 (н.а.) + B_1	$B_2 + E$	$B_2 + E$
S_4	A (н.а.)	A (н.а.) + B	$B + E$	$B + E$
C_2	A	$A + A$	$B + A + B$	$B + A + B$

При переходе от точечной группы T_d к D_{2d} полносимметричное колебание A_1 остается неактивным, поскольку не приводит к изменению дипольного момента

сложного иона (три взаимно перпендикулярные оси C_2 препятствуют этому). Дважды вырожденное колебание E расщепляется на два: A_1 + B_1. Колебание E в группе T_d не активно. Если обратиться к таблице колебаний в группе D_{2d} (табл. 6, стр. 13) то можно понять, что оно расщепляется на колебания A и B с цифрой «1», то есть колебания, симметричные относительно горизонтальных осей второго порядка. С трижды вырожденных колебаний F_2 (группа T_d) в группе D_{2d} вырождение снимается частично (так как в группе есть одна ось высшего порядка S_4), они переходят в два колебания: B_2 + E. Невырожденным колебанием является B_2, так как исходное F_2 в группе T_d – асимметрично относительно трех осей S_4 (см. табл. 9 на стр. 14) и следовательно в группе D_{2d} оно асимметрично относительно осей C_2. В точечной группе S_4 могут быть колебания типов A, B и E. При понижении позиционной симметрии SiO_4 иона в структуре граната до S_4 изменений в числе колебаний, а следовательно и числе полос в ИК-спектре не происходит.

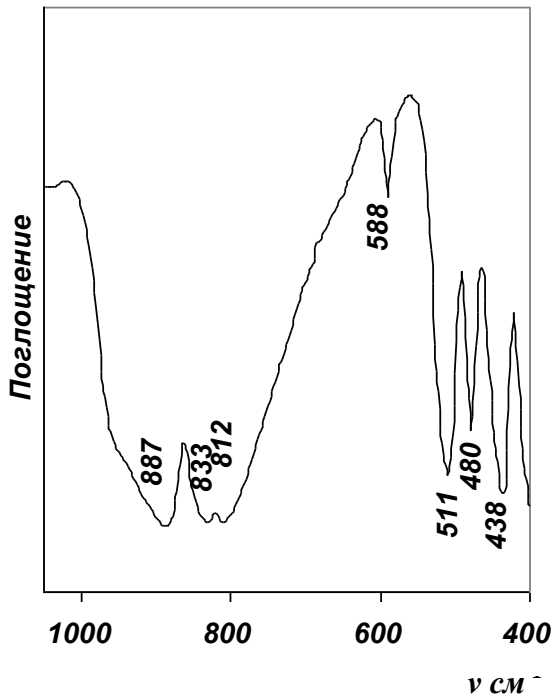


Рис. 10 ИК-спектр андрадита.

На рис. 10 представлен ИК-спектр андрадита ($Ca_2Fe_3[SiO_4]_3$). Полосы в области 900 – 800 $см^{-1}$ относятся к ν_3, а в области 600 - 400 $см^{-1}$ - ν_4 колебаниям SiO_4 иона. В каждой области имеется по три полосы, вместо допустимых правилами отбора двух. Увеличение числа полос происходит за счет влияния фактор-группы кристалла, которое будет рассмотрено в следующем параграфе. Полоса 438 $см^{-1}$ относится к колебаниям Me^{3+} - O в октаэдрах.

Позиционная группа симметрии иона SO_4 в структуре гипса $CaSO_4*2H_2O$ понижена до C_2. Она является одновременно подгруппой группы тетраэдрического иона T_d и фактор-группы C_{2h} пространственной группы кристалла $A2/n$ (см. схему на рис. 5). Рассмотрим, как происходит изменение числа и типа колебаний при переходе к этой группе. В группе C_2 могут быть только колебания типов A и B (табл. 13). Нормальное колебание ν_1 (A) становится активным в ИК-спектре (нет элементов симметрии, препятствующих изменению дипольного момента сложного иона). Колебания A_1 и B_1 (ν_2) в группе D_{2d} (табл. 6 на стр. 13) симметричны относительно осей второго порядка,

то есть в группе C_2 они оба будут колебаниями типа A. Колебания типа B_2 (ν_3, ν_4) в группе D_{2d} асимметричны относительно осей C_2 и, следовательно, в группе C_2 это будут колебания B. Вырожденное колебание E расщепляется на два невырожденных: симметричное и антисимметричное $A + B$. Таким образом, в случае позиционной симметрии сложного иона C_2 в ИК-спектре должно наблюдаться по три полосы ν_3 и ν_4 колебаний (A+2B), одна полоса ν_1 (A) и две полосы ν_2 колебаний (2A).

На рисунке 11 схематически показано, как изменяется число полос (снимается вырождение и становятся активными не активные колебания) в ИК-спектрах тетраэдрических ионов при понижении позиционной симметрии иона от T_d до C_1.

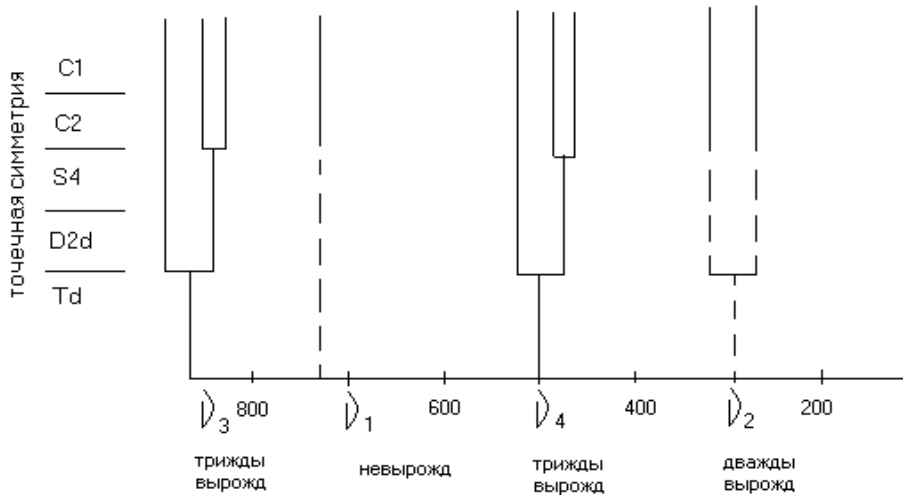


Рис. 11 Влияние понижения тетраэдрической симметрии атомной группировки на число полос в ИК-спектре

В действительности в ИК-спектре гипса (рис. 12) мы видим в областях ν_3 и ν_4 колебаний по две полосы. Это происходит из-за перекрывания двух близкорасположенных полос. Так, частоты ν_3 колебаний: 1142, 1131, 1118 см$^{-1}$; ν_4 колебаний: 674, 604, 602 см$^{-1}$. ν_1 колебание имеет частоту 1000 см$^{-1}$ и представлено плечом (слабым изгибом) на фоне полосы ν_3 колебаний.

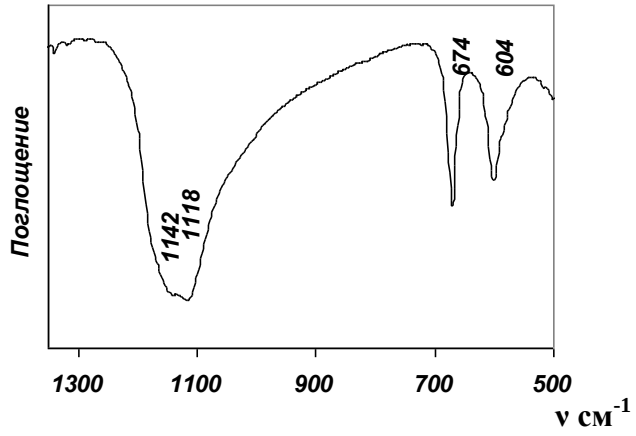


Рис. 12. ИК-спектр гипса

§ 5 ФАКТОР-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ В КРИСТАЛЛАХ.

Фактор-групповой анализ возможных колебаний сложного иона в кристаллическом поле состоит из двух этапов. Вначале учитывается позиционная симметрия сложного иона в кристалле, а затем рассматривается резонансное взаимодействие между несколькими сложными ионами в элементарной ячейке - эффект Давыдова. Благодаря существованию сил взаимодействия между атомными группировками в кристалле возбуждение светом одной группировки не локализуется в ней, а передается другим группировкам. После того, как влияние позиционной симметрии на колебания сложного иона в кристалле учтено (см. предыдущий параграф), определяют влияние фактор-группы пространственной группы кристалла на характер колебаний сложных ионов. Для учета эффекта Давыдова достаточно знать симметрию сложных ионов, их число в элементарной ячейке и пространственную группу кристалла.

Рассмотрим влияние фактор-группы пространственной группы кристалла на характер колебаний сложных ионов (CO_3, SO_4) в описанных выше минералах (кальците, гипсе). В таблице 14 показан переход от симметрии свободного треугольного иона D_{3h} к позиционной симметрии иона CO_3 с структуре кальцита D_3 и далее к представлениям фактор-группы кальцита D_{3d} (воспользовавшись таблицей 7 типов колебаний в этой точечной группе (стр. 14).

Таблица 14

Корреляционная таблица типов симметрии колебаний для точечных групп D_{3h}, D_3, и D_{3d}

Точечная группа	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
D_{3h}	A_1' (н.а.)	A_2"	E'	E'
D_3	A_1 (н.а.)	A_2	E	E
D_{3d}	A_{1g} (КР) + A_{1u} (ИК) (н.а.)	A_{2g} (КР) + A_{2u} (ИК)	E_g (КР) + E_u (ИК)	E_g (КР) + E_u (ИК)

**Примечание: КР – колебания, активные в спектрах комбинационного рассеяния, ИК - колебания, активные в инфракрасных спектрах*

Каждому типу колебания в точечной группе D_3 соответствуют g- и u- колебания в точечной группе D_{3d}. Колебания g (колебания, симметричные относительно центра инверсии) активны в спектре комбинационного рассеяния и не активны в ИК-спектре. Полносимметричное колебание A_{1u} также не активно в ИК-спектре. Из таблицы 14 видно, что учет фактор-группы пространственной группы кристалла приводит к увеличению числа колебаний вдвое, половина из которых активна в спектре комбинационного рассейния, а вторая половина – в ИК спектре кальцита (рис. 6).

В таблице 15 показан переход от собственной симметрии изолированного тетраэдрического иона T_d к позиционной симметрии C_2 иона SO_4 в структуре гипса и далее к фактор-группе пространственной группы кристалла C_{2h}.

A_g и B_g колебания не активны в ИК-спектре (не изменяют дипольный момент, так как они симметричны относительно центра инверсии). В итоге учет фактор-группы, также как и в предыдущем случае, увеличил вдвое число разрешенных колебаний. Число полос в ИК спектре не изменилось (рис. 11).

Для граната таблица перехода от позиционной симметрии иона SiO_4 S_4 к фактор-группе кристалла O_h не приведена здесь из-за сложности этой таблицы, связанной с высокой (кубической) симметрией кристалла. Результатом учета фактор-группы пространственной группы граната являются следующие преобразования колебаний (см. табл. 13 на стр. 21): B (ν_2) $\rightarrow F_1$; $B + E$ (ν_3, ν_4) $\rightarrow 3F_1$. И именно учет фактор-группы (эффекта Давыдова) объясняет наличие в ИК-спектре граната трех полос в областях ν_3 и ν_4 колебаний (рис. 10)

Таблица 15.

Корреляционная таблица типов симметрии колебаний для точечных групп T_d, C_2, D_{2h}

Точечная группа	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	A_1 (н.а.)	E (н.а.)	F_2	F_2
C_2	A	$A + A$	$A + 2B$	$A + 2B$
C_{2h}	A_g (КР) + A_u (ИК)	$2A_g$ (КР) + $2A_u$ (ИК)	A_g (КР) + A_u (ИК) + $2B_g$ (КР) + $2B_u$ (ИК)	A_g (КР) + A_u (ИК) + $2B_g$ (КР) + $2B_u$ (ИК)

Для всех 32 точечных групп симметрии существуют корреляционные таблицы перехода от представлений позиционной симметрии сложного иона к представлениям фактор-группы пространственной группы кристалла, с помощью которых и определяют правила отбора - число и тип возможных колебаний.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ I

1. Каково число нормальных колебаний сложного иона?
2. Как различаются уровни энергии колебательных, вращательных и электронных переходов в двухатомной молекуле?
3. Каковы типы нормальных колебаний? Их различия по симметрии. Правила отбора.
4. Какие колебания активны в ИК-спектрах, а какие в спектрах комбинационного рассеяния?
5. Рассмотреть типы симметрии колебаний в точечных группах C_{2v}, D_2, C_{3v}, D_{2d}, D_{3h}, D_{3d}.
6. Рассмотреть типы нормальных колебаний треугольных сложных ионов (BO_3, CO_3).
7. Рассмотреть типы нормальных колебаний тетраэдрических сложных ионов (SiO_4, PO_4, BO_4, SO_4).
8. Каково влияние позиционной группы симметрии сложного иона и фактор-группы кристалла на число полос в ИК-спектре на примере:
   а) арагонита – кальцита
   б) оливина
   в) апатита

г) гипса

8. Рассмотреть увеличение числа полос в ИК-спектре при понижении симметрии сложного иона в кристалле от T_d через C_{3v} к C_s, и от T_d через D_{2d}, S_4 к C_2.

ГЛАВА II

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ МИНЕРАЛОВ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ АНИОНАМИ.

§ 1 ИК-СПЕКТРЫ ДИОРТОСИЛИКАТОВ.

В диортосиликатах при угле SiOSi диортогруппы Si_2O_7 180° ей соответствует симметрия D_{3d}, а при угле SiOSi меньше 180° симметрия диортогруппы может изменяться от C_{2v} до C_s или C_2. Изменения в спектре при этом незначительны. Переход от группы T_d к D_{2d} и далее к C_{2v} (C_2) приводит к снятию вырождения и расщеплению колебаний (табл. 16, см. также табл. 13 на стр. 21)

Таблица 16

Корреляционная таблица типов симметрии колебаний для точечных групп T_d, D_{2d}, C_{2v}

Колебания	T_d	D_{2d}	C_{2v}
ν_1	A_1 (н.а.)	A_1 (н.а.)	A_1
ν_2	E	$B_1 + A_1$ (н.а.)	$2A_1$
ν_3, ν_4	F_2	$B_2 + E$	$A_1 + B_1 + B_2$

В диортогруппе Si_2O_7 каждому невырожденному колебанию тетраэдра SiO_4 соответствуют два колебания, отвечающие в первом приближении синфазным и антифазным колебаниям двух связанных тетраэдров, например: A_1 (T_d) → $A_1 + B_1$(C_{2v}); F_2 (T_d) → 1) $B_1 + B_2 + A_1$ + 2) $B_1 + A_2 + A_1$ (C_{2v}).

В диортогруппе S_2O_7 колебания можно разделить на колебания концевых связей SiO_3 и колебания Si – O – Si. В таблице 17 приведена классификация колебаний аниона Si_2O_7 с симметрией C_{2v} и частоты полос в ИК-спектре орто - диортосиликата эпидота $Ca_2Al_2Fe(SiO_4)(Si_2O_7)OH$ в области валентных колебаний (рис. 13).

Компоненты полносимметричного колебания тетраэдра A_1 в спектре диортогруппы A_1 и B_1 значительно раздвинуты, и колебание B_1 попадает в область частот, образующихся при расщеплении и разделении колебания F_2 группы SiO_4 (табл. 17). Спектр эпидота отличается от спектров ортосиликатов прежде всего появлением в области, свободной от полос в ранее рассмотренных спектрах (800 – 600 $см^{-1}$) полосы

648 см$^{-1}$, соответствующей симметричному валентному колебанию мостиковой связи ν_s Si – O –

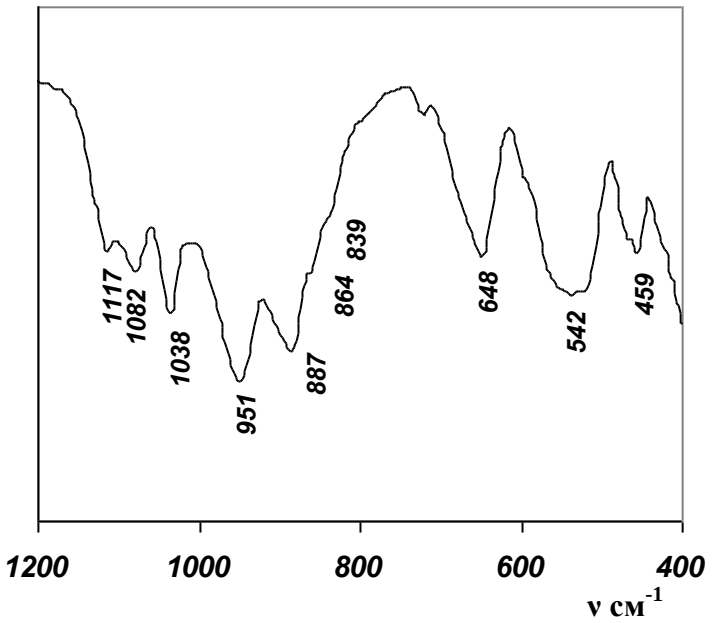


Рис. 13. ИК-спектр эпидота

Таблица 17

Классификация валентных колебаний аниона Si_2O_7 с симметрией C_{2v}.

Тип симметрии		Валентные колебания	Отнесение частот в ИК спектре эпидота , см$^{-1}$
T_d (SiO_4)	C_{2v} (Si_2O_7)		
F_2	B_1	ν_{as} SiOSi	1117
	B_2	ν_{as} SiO_3	1082
	A_1		1038
	B_1	ν_{as}' SiO_3	951
	A_2		887
	A_1	ν_s SiO_3	864
A_1	B_1	ν_s' SiO_3	839
	A_1	ν_s SiOSi	648

Примечание: штрих указывает на то, что колебания двух групп SiO_3 противоположны по фазе.

Si (A_1). В области 1120 - 840 см$^{-1}$ в спектре наблюдается группа из семи полос, наиболее высокочастотная из которых отвечает колебанию ν_{as} Si – O – Si. Трижды вырожденному колебанию F_2 двух связанных тетраэдров, колеблющихся синфазно и

антифазно, соответствуют четыре асимметричных валентных колебания концевых связей SiO_3 (ν_{as} и ν_{as}'), колебание ν_{as} SiOSi (B_1) и одно из симметричных колебаний концевых связей SiO_3 (ν_s - A_1). Второе симметричное колебание концевых связей SiO_3 двух связанных тетраэдров (ν_s' SiO_3) представлено компонентой B_1 полносимметричного колебания A_1 в группе T_d.

Из-за близкого расположения полос в области валентных колебаний они могут перекрываться и число максимумов может сокращаться, но неизменным признаком спектров диортосиликатов с симметрией группы Si_2O_7 C_{2v} и ниже является наличие полосы средней интенсивности в области выше 600 $см^{-1}$, свободной от полос в спектрах ортосиликатов.

Существует связь между углом SiOSi в структуре кристалла и величиной расщепления валентных колебаний мостика Si – O – Si $\Delta = (\nu_{as}$ SiOSi - ν_s SiOSi)/(ν_{as} SiOSi + ν_s SiOSi), показанная на рисунке 14.

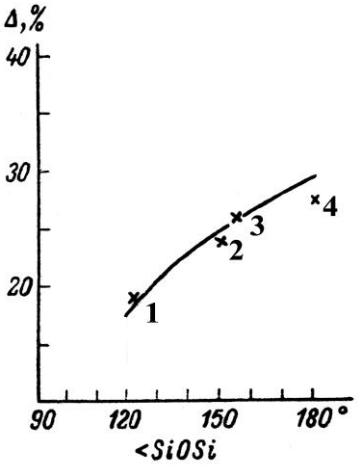


Рис. 14 Зависимость расщепления валентных колебаний Si - O - Si (Δ) от угла SiOSi в структурах диортосиликатов: 1 - ильваит, 2 - каламин, 3 - эпидот, 4 - сейдозерит [Лазарев, 1975]

Чем меньше угол SiOSi, тем меньшая разница частот ν_{as} и ν_s колебаний. На рисунке 15 представлен спектр диортосиликата ильваита $CaFe^{2}_{2}{}^{+}Fe^{3+}[Si_2O_7]O[OH]$, угол SiOSi в структуре которого очень мал ~ 128°. Полоса 708 $см^{-1}$ отвечает валентному симметричному колебанию ν_s связи Si – O – Si, асимметричному колебанию ν_{as} Si – O – Si отвечает наиболее высокочастотная полоса 1028 $см^{-1}$. Полоса ν_s Si – O – Si по сравнению со спектром эпидота сдвинута к большим частотам.

При симметрии диортогруппы D_{3d} (угол SiOSi равен 180°) полносимметричное колебание тетраэдра A_1 преобразуется в два колебания A_{1g} и A_{2u}. Тип колебания A_{1g}, отвечающий ν_s Si – O – Si, не проявляется в ИК-спектре, а колебание с симметрией A_{2u} соответствует ν_s SiO_3. Таким образом, в области 800 - 600 $см^{-1}$ полоса ν_s Si – O – Si отсутствует. Единственным указанием на существование мостиков Si – O – Si в этом случае является полоса ν_{as} SiOSi, частота которой существенно выше верхней границы интервала частот валентных колебаний изолированных групп SiO_4 в силикатах (~ 1000 $см^{-1}$).

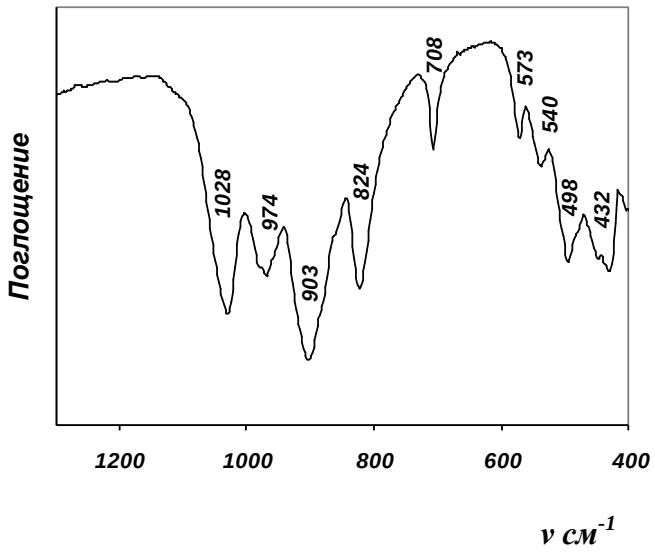


Рис. 15 ИК-спектр ильваита.

В спектрах диортосиликатов наиболее высокочастотное колебание связано с растяжением мостика Si – O – Si. Колебание ν_{as} связи P – O – P в диортофосфатах локализуется в более низкочастотной полосе (~ 900 $см^{-1}$), чем колебание связи P – O (~1100 $см^{-1}$). При близости масс Si и P конфигурации групп Si_2O_7 диортосиликатов и P_2O_7 диортофосфатов определяются в основном различием в силовых постоянных. Вследствие значительного увеличения силовой постоянной связи P^{5+} – O по сравнению с Si^{4+} - O, растяжение связи P – O проявляется как более высокочастотное колебание. Полоса ν_s мостика P – O – P ~ 740 $см^{-1}$ появляется, также как и в спектрах диортосиликатов, в области, свободной от полос в спектрах ортофосфатов (900 – 700 $см^{-1}$).

§ 2 ИК-СПЕКТРЫ КОЛЬЦЕВЫХ СИЛИКАТОВ.

Внутренние колебания сложных анионов кольцевого строения Si_3O_9, Si_4O_{12}, Si_6O_{18}, $Si_{12}O_{30}$ можно приближенно описывать как колебания группировок Si – O – Si и O^- – Si – O^- [2]. Эти анионы обладают высокой собственной симметрией D_{nh} или D_{nd}. На рисунке 16*а* представлен ИК-спектр катаплеита $Na_2Zr(Si_3O_9)*2H_2O$, трехчленное кольцо в котором обладает симметрией D_{3h}. В таблице 8 на стр. 14 приведены все типы симметрии колебаний этого класса. Из них в ИК спектре проявляются только колебание *E*', которое осуществляется в плоскости *xy* и колебание A_2'', совпадающее с направлением *z* [Farmer, 1974, с. 522]. Колебанию ν_{as} Si – O – Si, происходящему в плоскости *xy*, соответствует вырожденное колебание E'. Колебание ν_{as} O^- – Si – O^- происходит под углом к плоскости *xy* и ему соответствует колебание A_2'', к которому в

[2] Обозначение «O^-» соответствует атомам кислорода связанным как с кремнием, так и с другим катионом. Si – O^- так называемая «концевая связь» в кремнекислородном мотиве.

соответствии с правилами отбора добавляется не активное в спектре вырожденное колебание E''. Колебания ν_s обеих группировок представлены A_1' (не активное) к которому также в соответствии с правилами отбора добавляется вырожденное колебание E'. Таким образом, в спектре ν_s колебаниям каждой из группировок соответствует одна полоса вырожденного колебания E'.

Итак, рассмотрение правил отбора для изолированного кольцевого иона со столь высокой симметрией позволяет ожидать появление в инфракрасном спектре в области частот валентных колебаний лишь четырех полос: ν_{as} Si – O – Si (E'), ν_{as} O^- – Si – O^- (A_2''), ν_s O^- – Si – O^- (E'), ν_s Si – O – Si (E'). В области 1030 – 950 $см^{-1}$ ИК-спектра катаплеита наблюдается характерный для всех кольцевых силикатов дублет полос асимметричных валентных колебаний. Колебанию ν_s O^- – Si – O^- отвечает плечо 850 $см^{-1}$. Частота полосы ν_s Si – O – Si ~740 $см^{-1}$ заметно выше соответствующей частоты в спектрах диортосиликатов. Её интенсивность также выше, что связано с большим числом мостиковых связей.

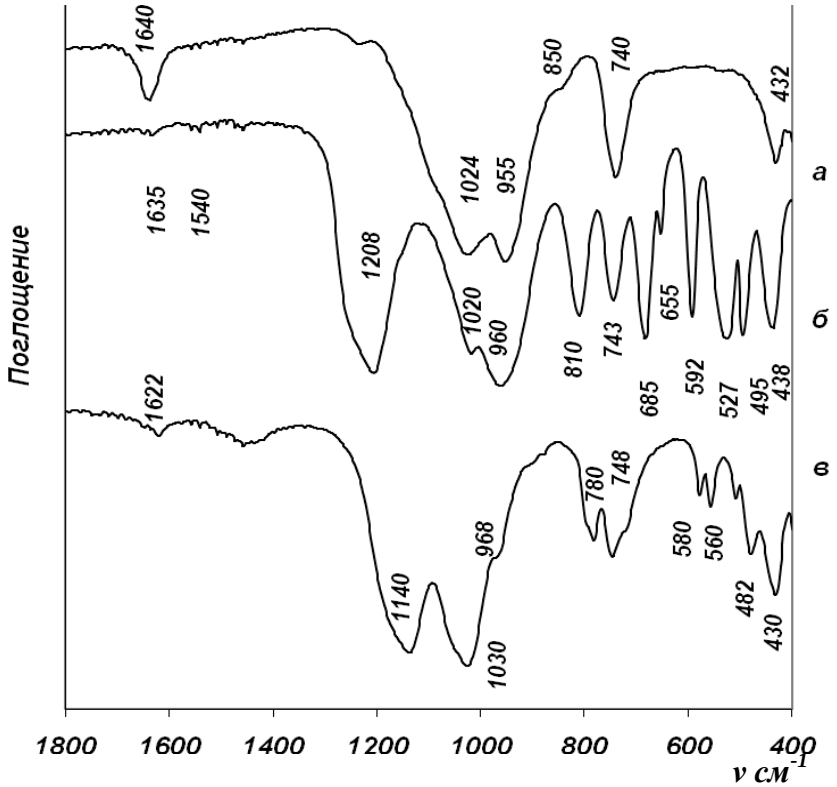


Рис. 16 ИК-спектры кольцевых силикатов:

а) катаплеита, б) берилла, в) миларита.

Увеличение углов SiOSi в шестичленном кольце Si_6O_{18}, например, в берилле $Be_3Al_2Si_6O_{18}*6H_2O$ (рис. 16 б) ведет к повышению частоты колебания ν_{as} Si – O – Si до ~ 1200 $см^{-1}$. Полосы в области ниже 800 $см^{-1}$ в спектре берилла отвечают колебаниям BeO_4-тетраэдров и AlO_6-октаэдров и выделить полосу ν_s SiOSi в этом спектре затруднительно. Однако по аналогии с другими кольцевыми силикатами можно предположить, что это полоса 743 $см^{-1}$. На рисунке 16в представлен спектр миларита $KCa_2[Be, Al]_3(Si_{12}O_{30})*0,7[H_2O]$ с двухэтажным шестичленным кольцевым анионом. В области 1140 – 1030 $см^{-1}$ наблюдается характерный для всех кольцевых силикатов дублет полос ν_{as} Si – O – Si и ν_{as} O^- – Si – O^-, а в области ~ 780 - 740 $см^{-1}$ дублет полос ν_s Si – O – Si. Одна из полос дублета отражает колебание ν_s Si – O – Si между двумя кольцами на разных этажах. Полоса 968 $см^{-1}$ соответствует ν_s O^- – Si – O^-.

Полосы в области 1640 – 1540 $см^{-1}$ на этих спектрах отражают деформационные колебания молекулярной воды, содержащейся во всех этих минералах. Подробнее они будут рассмотрены в следующей главе.

§ 3 ИК-СПЕКТРЫ ЦЕПОЧЕЧНЫХ СИЛИКАТОВ.

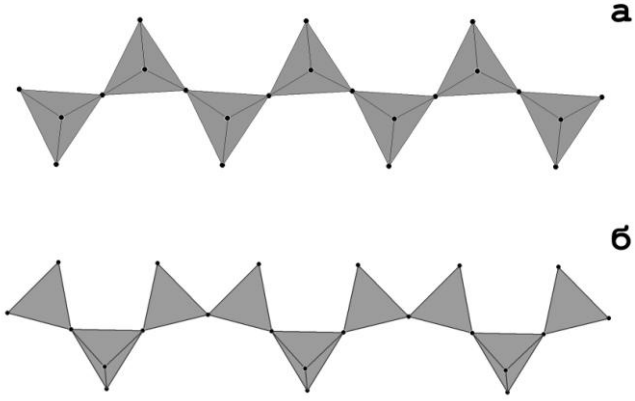


Рис. 17 Цепочечные радикалы:
а) пироксеновая цепь $[Si_2O_6]$,
б) волластонитовая цепь $[Si_3O_9]$.

На рисунке 17 представлены два цепочечных радикала: пироксеновая цепь с периодом повторяемости, состоящим их двух кремнекислородных тетраэдров $[Si_2O_6]$ и волластонитовая цепь с периодом повторяемости из трех тетраэдров $[Si_3O_9]$. Для структур, содержащих подобные кремнекислородные мотивы, так же, как и для силикатов с кольцевыми анионами, атомное соотношение Si:O = 1:3; каждый из атомов кремния образует две связи Si – O – Si, используемые для построения цепи и две боковые связи Si – O.

В пироксеновой цепи можно выделить следующие элементы симметрии: ось второго порядка, перпендикулярная к оси цепи, плоскость симметрии, содержащая ось

C_2, тоже перпендикулярная к оси цепи, и плоскость скользящего отражения, параллельная оси цепи. Совокупность этих элементов симметрии образует одномерную пространственную группу, фактор-группа которой C_{2v}.

В области валентных колебаний ИК-спектров пироксенов проявляются следующие колебания: ν_{as} Si – O – Si и ν_{as}' Si – O – Si, ν_{as} O^- – Si – O^- и ν_{as}' O^- – Si – O^-, ν_s O^- – Si – O^- и ν_s' O^- – Si – O^-, ν_s Si – O – Si и ν_s' Si – O – Si (ν и ν' – синфазные и антифазные колебания двух тетраэдров, составляющих период идентичности цепи). Таким образом, основная высокочастотная область валентных колебаний должна состоять из шести полос и область ν_s Si – O – Si колебаний из двух полос. На рисунке 18 представлен ИК-спектр моноклинного пироксена диопсида $CaMgSi_2O_6$. В области 1100-800 $см^{-1}$ наблюдается четыре полосы. Число максимумов сокращается в результате частичного перекрывания мало отличающихся по частоте колебаний. В интервале 680 – 640 $см^{-1}$ наблюдаются две полосы средней интенсивности ν_s Si – O – Si колебаний.

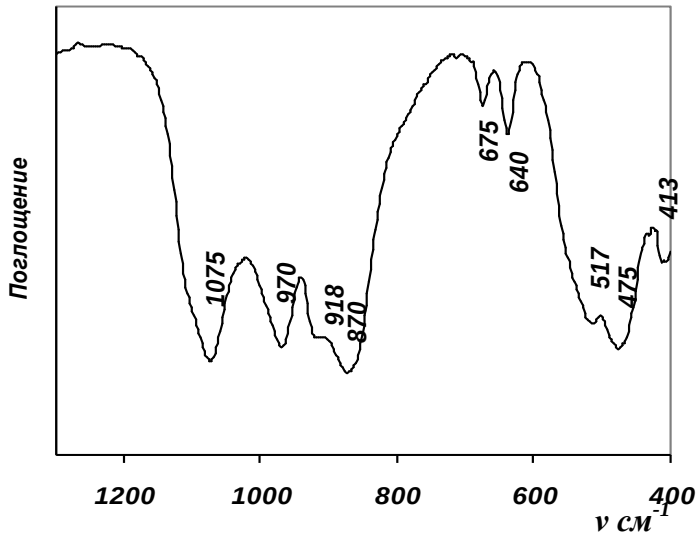


Рис. 18 ИК-спектр диопсида

В спектре волластонита $Ca_3[Si_3O_9]$ (рис. 19) в области 1160-850 $см^{-1}$ проявляется 9 полос колебаний: 3 ν_{as} Si – O – Si, 3 ν_{as} O^- – Si – O^- и 3 ν_s O^- – Si – O^-. Между этой областью сильного поглощения

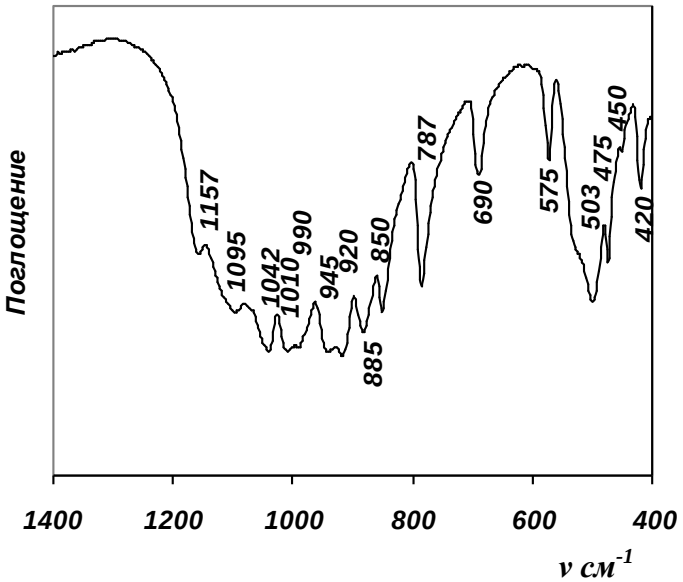


Рис. 19 ИК-спектр волластонита

и областью деформационных колебаний ниже 500 $см^{-1}$ имеются три полосы средней интенсивности (787, 690, 575 $см^{-1}$), относящиеся к трем симметричным валентным колебаниям трех мостиков Si – O – Si, образующих элементарное звено цепи ($3\nu_s$ Si – O – Si).

Переход к спектрам силикатов с большим периодом идентичности цепей почти не изменяет числа полос, наблюдаемых в основной области валентных колебаний, но увеличивается число максимумов в области частот ν_s Si – O – Si.

§ 4 ИК-СПЕКТРЫ ЛЕНТОЧНЫХ СИЛИКАТОВ.

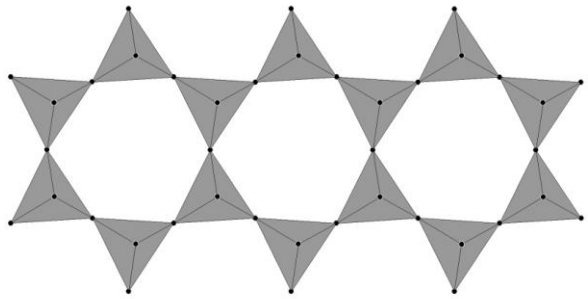


Рис.20 Амфиболовая лента

Амфиболы представляют наиболее распространенный класс силикатов с анионами в виде лент. Кремнекислородные ленты амфиболов образованы из двух пироксеновых цепей, симметричных относительно плоскости, параллельной осям этих цепей (рис. 20). Другими элементами симметрии амфиболовых лент являются плоскость, перпендикулярная оси ленты, в которой лежит поперечная связь Si – O – Si, и ось C_2 на пересечении двух плоскостей. Сочетание этих элементов симметрии образует плоскую группу, фактор-группа которой C_{2v}. Период идентичности ленты $[Si_4O_{11}]_\infty$ содержит четыре кремнекислородных тетраэдра. Поперечные мостики Si – O – Si образованы двумя атомами кремния, участвующими в трех связях Si – O – Si и двух Si – O^-. Ещё два атома кремния в периоде идентичности участвуют в двух связях O^- - Si – O^- и двух Si – O – Si. Таким образом, в амфиболовой ленте имеется пять связей Si – O – Si, две O^- – Si – O^- и две Si – O^- в расчете на период идентичности. В основной области валентных колебаний 1100 – 900 $см^{-1}$ в спектрах амфиболов должно наблюдаться 5 полос ν_{as} Si – O – Si, 2 полосы ν_{as} O^- – Si – O^-, 2 полосы ν_s O^- – Si – O^- и 2 полосы ν_s Si – O. Колебаний ν_{as} Si – O нет, т.к. нет колебаний, асимметричных к оси C_3 тетраэдра. В действительности в ИК-спектре моноклинного амфибола – тремолита $Ca_2(Mg, Fe)_5[Si_4O_{11}](OH)_2$, представленном на рисунке 21, за счет частичного перекрывания полос в этой области обнаруживается 7-8 сильных максимумов. В интервале частот 760

– 640 $см^{-1}$ обнаруживается пять сравнительно узких и менее интенсивных полос колебаний ν_s Si – O – Si.

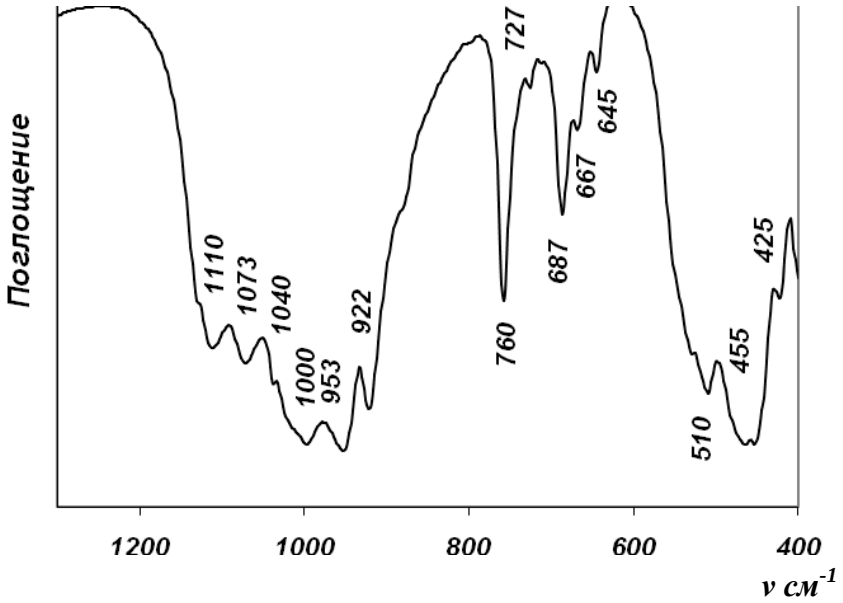


Рис. 21. ИК-спектр тремолита

§ 5 ИК-СПЕКТРЫ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ.

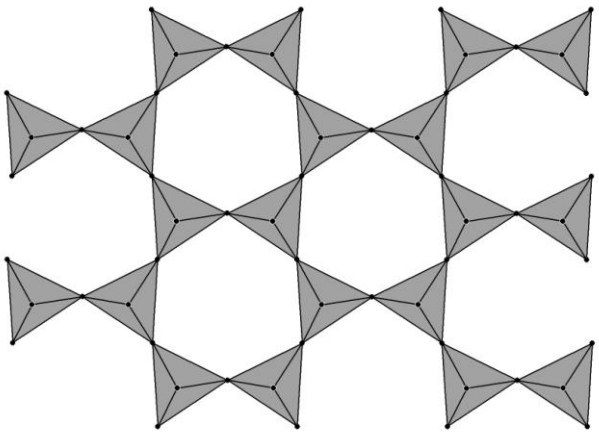


Рис. 22 Кремнекислородный слой

Тальк $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ является типичным и хорошо изученным силикатом со слоистым кремнекислородным мотивом. Рассмотренный изолированно от остальной структуры слой кремнекислородных тетраэдров в тальке может быть получен конденсацией цепей пироксенового типа (рис. 22). Этот слой обладает гексагональной симметрией, фактор-группа двумерной пространственной группы C_{6v}, атомы Si занимают в этой двумерной пространственной группе частные положения с симметрией C_{3v}, формула слоя может быть записана в виде $(Si_2O_5)_{\infty\,\infty}$. Каждый атом кремния образует три связи типа Si – O – Si и лишь одну связь типа Si –

O^-. Два тетраэдра структурной единицы слоя образуют три связи Si – O – Si и две связи Si – O^-. В колебательном спектре должно содержаться восемь валентных колебаний: 3 ν_{as} Si – O – Si, 2 ν_s Si – O^- и 3ν_s Si – O – Si. При этом вследствие высокой симметрии слоя C_{6v} часть колебаний вырождена. Правила отбора допускают появление в инфракрасном спектре лишь трех полос валентных колебаний: ν_{as} Si – O – Si, ν_s Si – O^- и ν_s Si – O – Si. Более низкочастотному колебанию ν_s Si – O – Si соответствует в спектре, полоса 670 $см^{-1}$, а колебаниям ν_{as} Si – O – Si и ν_s Si – O – полоса ~1020 $см^{-1}$ (рис. 23). В ИК-спектрах других слоистых силикатов за счет отклонения симметрии слоя от гексагональной может происходить расщепление вырожденных колебаний и появление дополнительных полос.

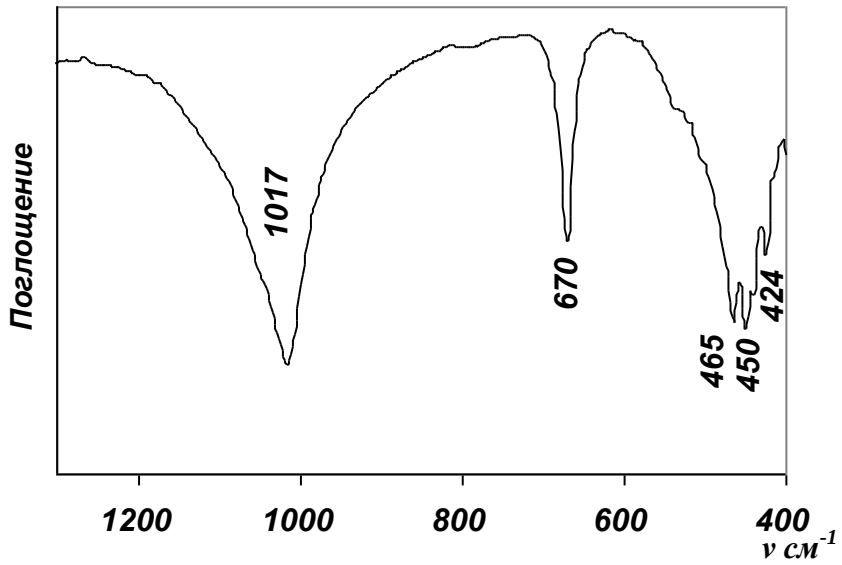


Рис. 23 ИК-спектр талька

§ 6 ИК-СПЕКТРЫ КАРКАСНЫХ СИЛИКАТОВ.

В каркасных силикатах большая часть колебаний, а в кремнеземе SiO_2 – все, отвечают внутренним колебаниям трехмерного каркаса. Полосы в области 1200 – 1000 $см^{-1}$ относятся к колебаниям ν_{as} связи Si – O – Si (рис. 24, 25, 26). К колебаниям ν_s Si – O – Si относятся полосы в области 800-600 $см^{-1}$. Ниже 500 $см^{-1}$ проявляются полосы деформационных колебаний Si – O – Si. В структуре кварца (пространственная группа $P3_121$, фактор-группа D_3) атомы кислорода находятся в общем положении (симметрия

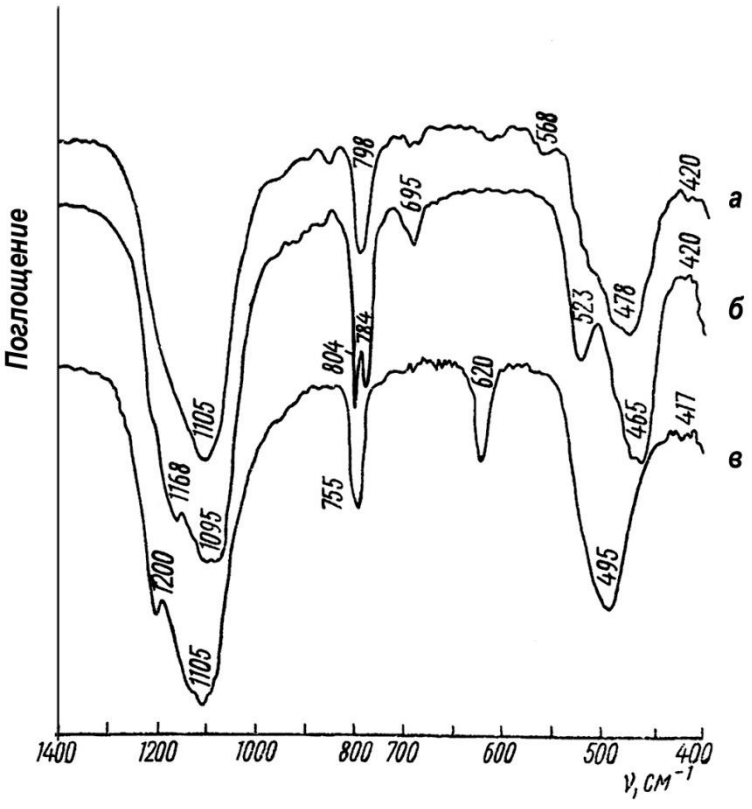


Рис. 24. ИК-спектры модификаций кремнезема: а) тридимит, б) α – кварц, в) кристобаллит (Плюснина, 1977)

позиции C_1, кратность позиции 6). Таким образом, в элементарной ячейке структуры кварца имеется шесть связей Si – O – Si, которые дают шесть симметричных валентных и шесть асимметричных валентных колебаний Si – O – Si. Обратившись к таблице типов симметрии колебаний в группе D_3 (стр. 13) можно увидеть, что этим колебаниям соответствуют типы симметрии A_1 и A_2. Поскольку кристалл относится к средней категории, то к каждому невырожденному колебанию добавляется вырожденное колебание типа E. Колебания A_1 не активны в ИК-спектре, поскольку не приводят к изменению дипольного момента. Следовательно, в ИК-спектре кварца будут проявляться три колебания ν_s Si – O – Si и три ν_{as} Si – O – Si (типов симметрии $A_2 + 2E$). Остальные три колебания в каждой области будут активны в спектре комбинационного рассеяния.

В ИК-спектре кварца колебания ν_{as} Si – O – Si представлены двумя интенсивными полосами 1170 и 1095 см$^{-1}$ (рис. 24б). Последняя полоса очень широкая из-за перекрывания двух близко расположенных полос. Область валентных симметричных колебаний представлена характерным дублетом полос 804, 784 см$^{-1}$ (E и A_2) и одиночной полосой 695 см$^{-1}$ (E).

Кварц, кристобалит, тридимит, опал характеризуются подобными ИК-спектрами (рис. 24, 25). Для α-кристобалита отличительными особенностями спектра являются более высокочастотная полоса ν_{as} Si – O – Si колебаний 1200 см$^{-1}$, одиночная полоса, а не дублет ~ 795 см$^{-1}$ и вторая полоса ν_s Si – O – Si 620 см$^{-1}$. Из кристаллических форм

кремнезема наиболее простым спектром обладает тридимит. Его спектр отличается от спектров кварцевого стекла и опала большей четкостью полос поглощения. В спектре опала (рис. 25) имеется полоса средней интенсивности ~960 см$^{-1}$, отвечающая колебаниям связи Si – OH (см. след. главу).

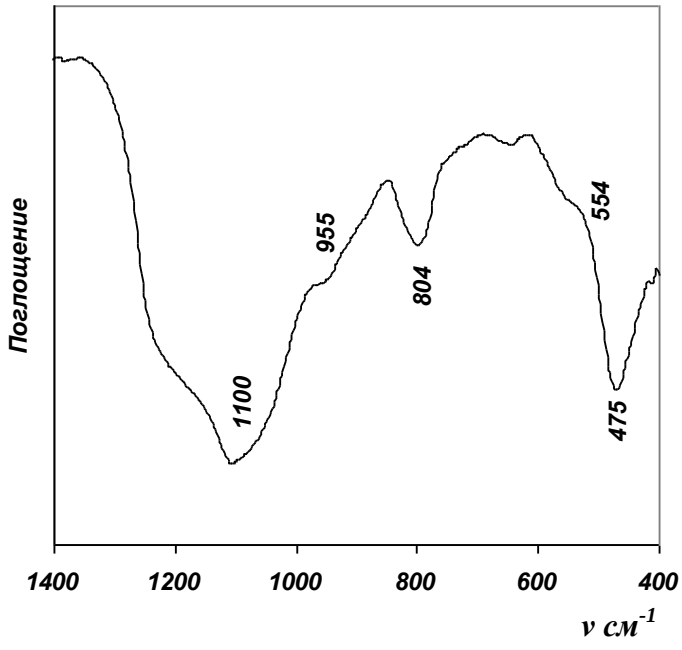


Рис. 25 ИК-спектр опала

Полевые шпаты $M^{+}[AlSi_3O_8]$ или $M^{2+}[Al_2Si_2O_8]$ образуют одну из наиболее распространенных групп каркасных силикатов. Общей чертой строения этих минералов является полное вхождение алюминия в состав сложного аниона, который содержит лишь связи (Si, Al) – O – (Si, Al) и не содержит так называемых концевых связей (Si, Al) – O^{-}. Избыток отрицательных зарядов компенсируется вхождением в полости каркаса одно- или двухвалентных катионов (Na, K, Ca, Ba). Эти минералы кристаллизуются в моноклинной (пространственная группа $C2/m$, фактор-группа C_{2h}) или триклинной (пространственная группа $P\bar{1}$, фактор-группа C_i) сингониях. В низкотемпературных формах существует упорядоченное в той или иной степени распределение атомов Al и Si, переходящее в неупорядоченное в высокотемпературных модификациях. Как моноклинные (ортоклаз, санидин), так и триклинные (альбит, микроклин) щелочные полевые шпаты содержит в примитивной ячейке 8 атомов Si и Al (6 + 2). Соответственно, в кристалле имеется 16 трансляционно неэквивалентных связей (Si, Al) – O – (Si, Al). Атомы кислорода находятся в общем положении, а среди элементов симметрии обеих пространственных групп имеется центр инверсии. Таким образом, из 16 колебаний ν_s Si – O – Si половина симметрична, а другая половина асимметрична по отношению к центру инверсии. Для обеих фактор групп C_{2h} и C_i колебания, асимметричные к центру инверсии, активны в ИК-спектре. Это справедливо и для колебаний ν_{as} Si – O – Si. К колебаниям ν_s Si – O – Si относятся полосы в области 800 – 500 см$^{-1}$ (рис. 26). Спектры низкотемпературного альбита и ортоклаза содержат в этой области восемь полос. Спектры санидина и

высокотемпературного альбита обнаруживают лишь шесть полос, причем основные различия проявляются в интервале 790 – 720 $см^{-1}$. В структурах с упорядоченным распределением Si и Al в эквивалентных позициях структуры (низкий альбит, ортоклаз) в этой области наблюдаются четыре полосы (рис. 26 а), а в спектрах неупорядоченных полевых шпатов (высокий альбит, санидин) (рис. 26 б) наблюдаются две полосы. Уменьшение числа полос, возможно, является следствием случайного вырождения, чему способствует равномерное распределение Si и Al в мостиках (Si, Al) – O – (Si, Al). Исключение представляет спектр микроклина (рис 26 в), в котором, несмотря на упорядоченное распределение Si и Al, в области 790 – 720 $см^{-1}$ наблюдаются лишь две узкие полосы.

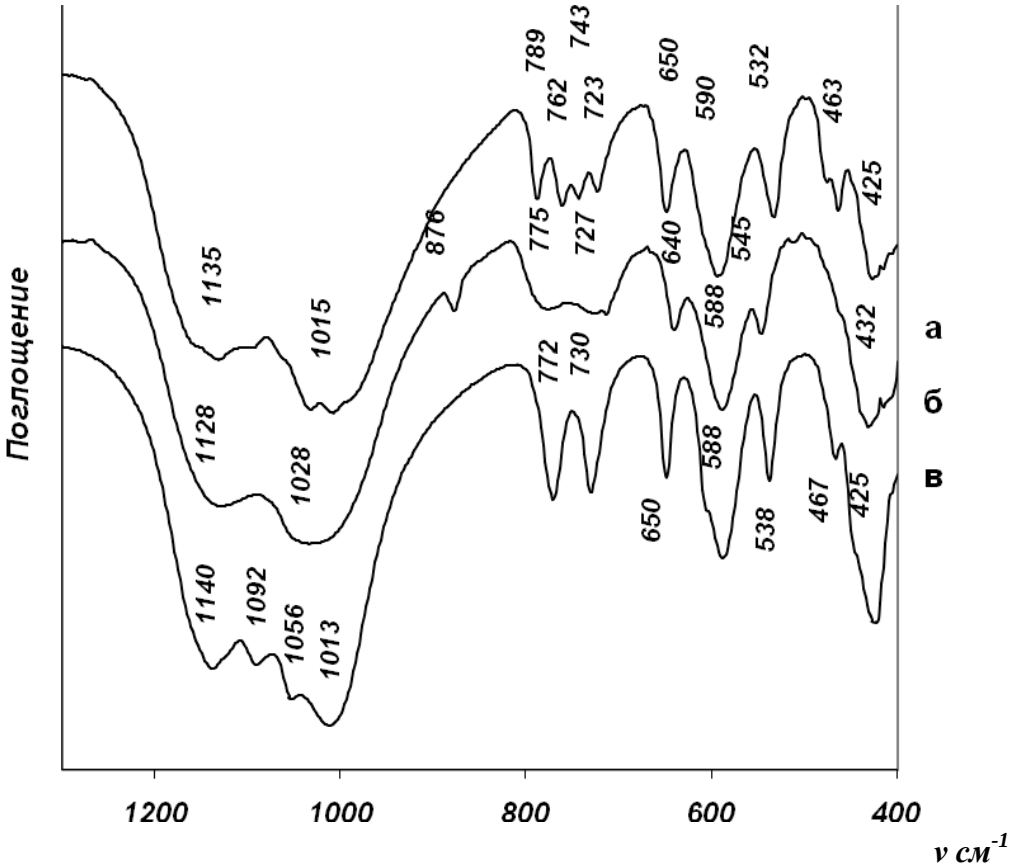


Рис. 26 ИК-спектры полевых шпатов: а) ортоклаза, б) санидина, в) микроклина

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ II

1. Рассмотреть изменение характера ИК-спектра при переходе от орто- к диортосиликатам, объяснить повление в спектре полосы ν_s Si – O – Si колебаний.
2. Каково влияние высокой собственной симметрии кольцевого аниона на характер ИК-спектра?
3. Как влияет степень полимеризации кремнекислородного радикала в цепочечных и ленточных силикатах на ИК-спектр?
4. Как влияет высокая собственная симметрия слоя в тальке на ИК-спектр этого минерала?
5. Объяснить появление в ИК-спектре кварца трех полос ν_s и трех полос ν_{as} колебаний Si – O – Si.
6. Как по ИК-спектру различаются высокие и низкие полевые шпаты?

ГЛАВА III

ИК-СПЕКТРЫ МИНЕРАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛЫ H_2O И ИОНЫ OH^-

В ИК-спектре минерала, содержащего молекулярную воду, должно наблюдаться три колебания: валентное асимметричное ν_3, симметричное ν_1 и деформационное ν_2 (см. стр. 9). Для большинства кристаллогидратов, содержащих относительно слабо связанные со структурой кристалла молекулы воды, характерно присутствие полос валентных колебаний H_2O в области частот 3700 – 3000 $см^{-1}$. При этом ширина полос вследствие большой ангармоничности колебаний достигает иногда нескольких сотен $см^{-1}$, что затрудняет разделение полос асимметричного и симметричного валентных колебаний (рис. 27).

Деформационное колебание H_2O занимает в спектре узкий интервал частот между 1670 и 1590 $см^{-1}$ (рис. 16). Ширина этой полосы невелика. Присутствие в спектре поглощения полосы деформационного колебания H_2O является важнейшим критерием, подтверждающим наличие молекулярной воды в кристалле.

В берилле $Be_3Al_2Si_6O_{18}*6H_2O$ молекулы воды занимают позиции в пустотах каналов, образованных шестичленными кремнекислородными кольцами, и не являются необходимым элементом структуры. Полосы валентных колебаний H_2O, слабо связанных со структурой берилла, проявляются при весьма высоких частотах: 3700 – 3600 $см^{-1}$. Молекулы воды в каналах структуры берилла могут быть ориентированы двумя способами: вектором H – H, параллельным оси *c* кристалла в бесщелочных бериллах (тип I), и вектором H – H, перпендикулярным оси *c* в щелочных бериллах (тип II) (рис. 28). В щелочных бериллах (тип II) между двумя молекулами воды в каналах расположен щелочной катион. Для молекул воды первого типа характерны

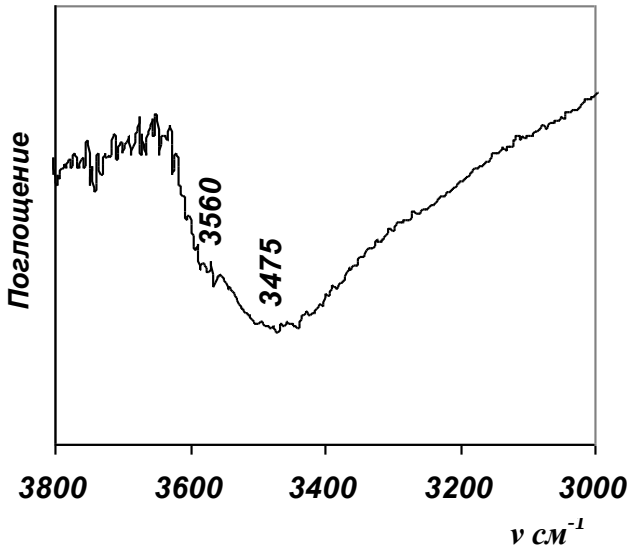


Рис. 27 ИК-спектр катаплеита в области валентных колебаний молекулы воды

валентные колебания около 3700 см$^{-1}$ и деформационные ~ 1540 см$^{-1}$. Для второго типа полоса валентных колебаний наблюдается около 3590 см$^{-1}$ и деформационных – 1630 см$^{-1}$ (рис. 16 б).

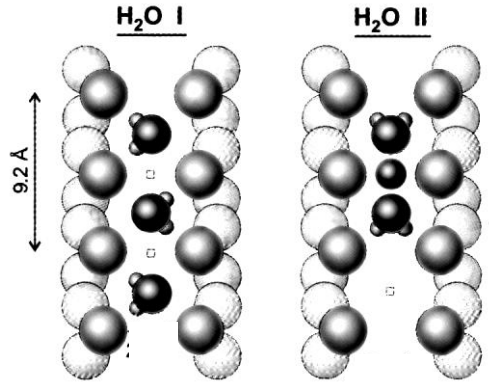


Рис. 28 Два типа молекул воды в каналах структуры берилла.

В спектре другого кольцевого силиката катаплеита с трехчленными кольцевыми радикалами молекулы H_2O в большей степени связаны со структурой и полосы ν_{as} и ν_s H_2O смещаются к 3560 – 3470 см$^{-1}$, а интенсивная узкая полоса δ H_2O наблюдается при 1640 см$^{-1}$. (рис. 16а, рис. 27)

В спектре гипса $CaSO_4*2H_2O$ валентные колебания H_2O представлены в виде интенсивного дублета с максимумами около 3540 и 3400 см$^{-1}$, что свидетельствует о более прочной связи молекулы воды со структурой кристалла (рис. 29).

Изолированный ион OH^- обладает единственной внутренней степенью свободы, которой отвечает частота валентного колебания около 3700 см$^{-1}$. В спектрах кристаллов частота νOH оказывается пониженной, ширина полосы невелика и не превышает 50 см$^{-1}$. Частота валентного колебания гидроксила связана с силой (длиной) водородной связи ($O^DH\ldots O^A$). Если расстояние d между двумя атомами кислорода, связанными водородной связью: донором (D) и акцептором (A) меньше 2.5 Å, водородная связь считается очень сильной, если 2.5 < d < 2.7 Å, связь считается сильной, и если d больше 2.7 Å – слабой. Частота валентного колебания OH^- иона значительно понижается с увеличением силы (уменьшением длины) водородной связи. Это явление объясняется силой воздействия атома кислорода - акцептора на

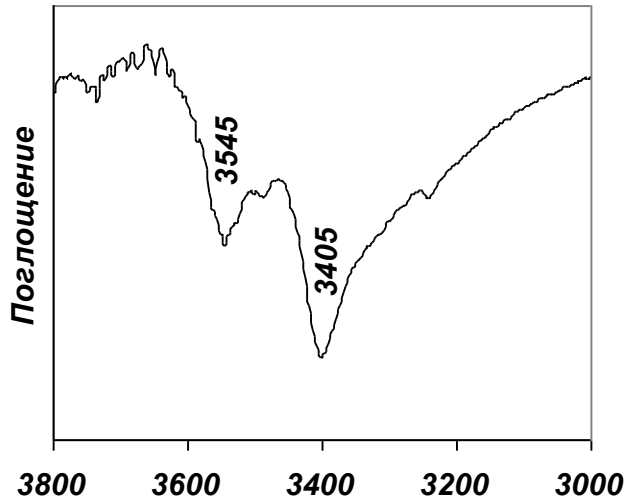


Рис. 29 ИК-спектр гипса в области валентных колебаний H_2O

протон, который слабо смещается от атома кислорода - донора. Расстояние O^D – H (0.98 Å в свободной H_2O и OH^- ионе) немного увеличивается, сила связи O – H ослабевает, что и приводит к понижению частоты колебаний гидроксила. Частоты валентных колебаний групп OH^-, также как и молекул воды, наблюдаются при 3700 – 3200 $см^{-1}$ для слабых водородных связей. Полосы O – H колебаний при этих высоких частотах наблюдаются в виде узких пиков (рис. 30). Для сильных водородных связей частоты валентных колебаний ν OH опускаются ниже 3200 $см^{-1}$ (вплоть до 1600 $см^{-1}$). Ширина их повышается за счет ангармоничности сильной водородной связи.

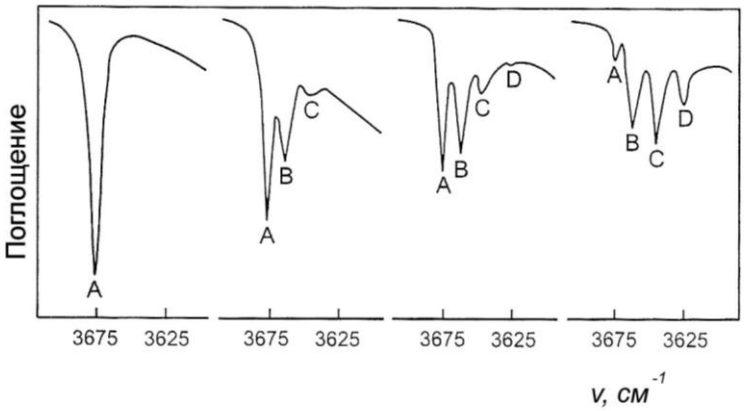


Рис. 30 ИК-спектры образцов амфиболов ряда тремолит – актинолит в области колебаний OH [Beran, Libowitzky, 2004]

Полосы OH колебаний в амфиболах находятся в диапазоне 3700 – 3600 $см^{-1}$, указывая на отсутствие или очень слабую водородную связь. В амфиболах OH группы координированы катионами в двух M(1) и одной M(3) октаэдрических позициях. В тремолит - актинолитовой серии этими катионами являются Mg и Fe^{2+}. OH группа может быть окружена катионами в октаэдрических позициях следующим образом: (Mg, Mg, Mg), (Mg, Mg, Fe), (Mg, Fe, Fe), (Fe, Fe, Fe). В ИК спектре конечного члена этой серии тремолита ($Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH, F)_2$) наблюдается одна полоса OH – колебаний при 3675 $см^{-1}$ (полоса A на рисунке 30), которая отвечает первому расположению катионов. Полоса D ~3625 $см^{-1}$ соответствует случаю, когда все три октаэдра заняты атомами железа в ферроактинолите. Полосы B и C отвечают промежуточным составам. Положение полос является функцией электроотрицательности катионов, координирующих OH группу.

В везувиане $Ca_{19}(Al, Mg, Fe)_{13}Si_{18}O_{68}B_{0-5}(O, F, OH)_{10}$, имеется две позиции гидроксила OH(1) и OH(2). В первом случае образуются слабые водородные связи OH(1)…O(7), во втором – более сильные OH(2)… O(10) с расстоянием между двумя атомами кислорода O(10) – донором и акцептором 2.8 Å. Колебаниям гидроксила

OH(1) соответствуют полосы в районе 3700 – 3400 $см^{-1}$, а OH(2) – широкая, малоинтенсивная полоса около 3200 $см^{-1}$ (рис. 31).

Сильные водородные связи с длиной (OH…O) 2.70 – 2.58 Å характерны для минералов группы диаспора AlOOH (гетита FeOOH, диаспора AlOOH, манганита MnOOH). Валентные OH колебания в спектрах этих минералов наблюдаются в интервале 3100 – 2650 $см^{-1}$. В ИК-спектре диаспора, например, в области 2940 – 2915 $см^{-1}$.

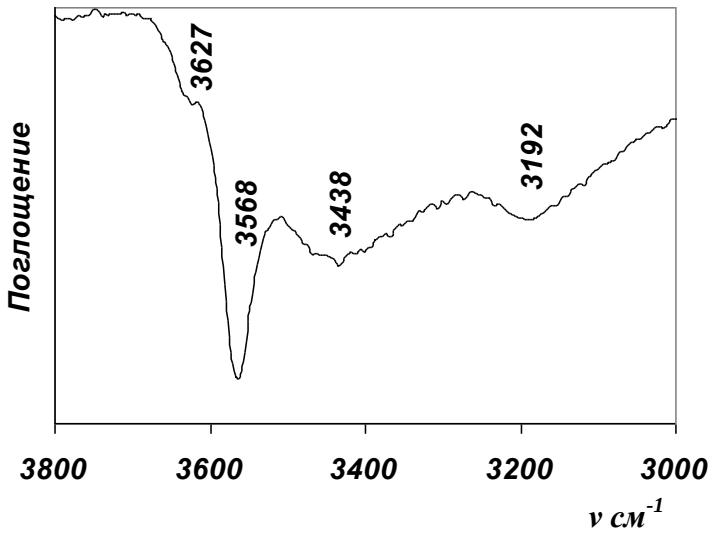


Рис. 31 ИК-спектр везувиана в области колебаний гидроксила.

При наличии существенно ковалентного характера связи между катионами и группой OH в спектре проявляется деформационное колебание δ X – OH, где X – катион. В спектре опала плечо 955 $см^{-1}$ отвечает деформационному колебанию δ Si – OH. (рис. 25) Увеличение доли ковалентности связи X – OH повышает прочность связи X – OH и соответственно частоту δ X – OH. Так в ИК-спектре диаспора полоса деформационного колебания δ Al – OH наблюдается в районе 1000 – 960 $см^{-1}$. По мере увеличения прочности связи X – OH можно ожидать появления в спектре полосы не только δ X – OH, но и полосы неплоского деформационного колебания γ X – OH (колебания направленного под углом к плоскости, в которой лежит связь X – OH). Так, в ИК-спектре диаспора эта полоса предположительно находится около 700 $см^{-1}$.

В ИК-спектре борной кислоты H_3BO_3 полоса валентного колебания ν OH наблюдается при 3200 $см^{-1}$ (меньшая сила водородной связи, чем в диаспоре), а полоса δ B – OH - при 1195 $см^{-1}$ (более сильная ковалентная связь B – O по сравнению с Al – O) (рис. 32). Неплоскому колебанию γ B – OH можно приписать полосу 885 $см^{-1}$. Полоса 1465 $см^{-1}$ соответствует колебаниям треугольников BO_3 (см. след. главу).

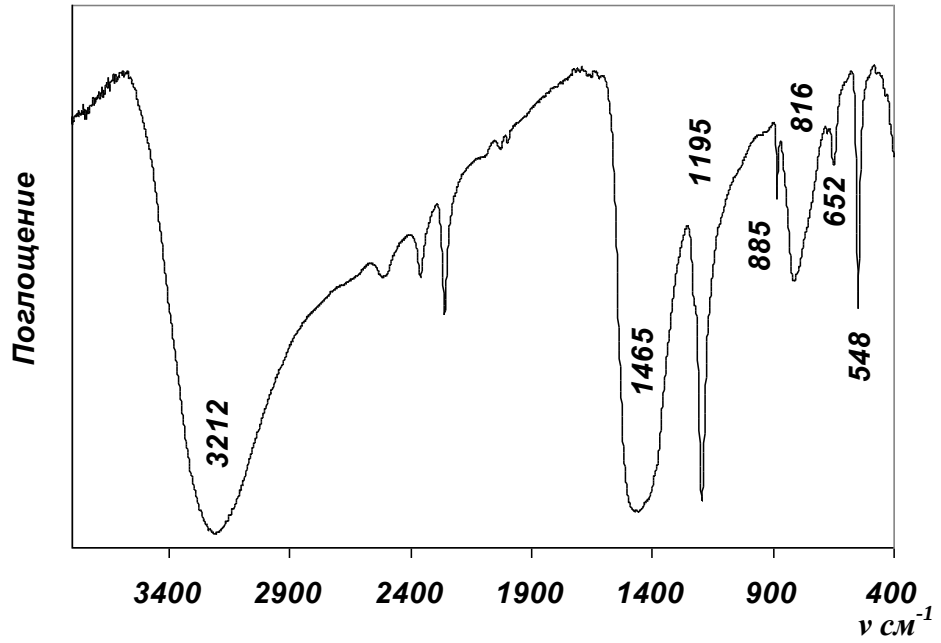


Рис. 32 ИК-спектр борной кислоты.

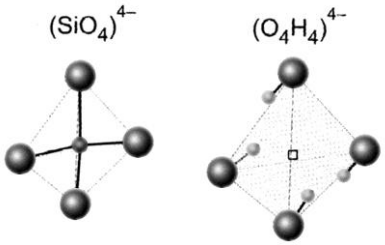
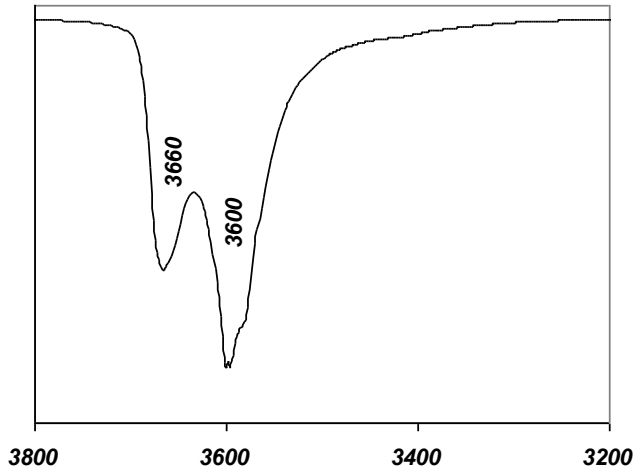


Рис. 33 Замещение SiO_4 тетраэдров на тетраэдры O_4H_4

Хорошо известным дефектом в гидрогроссуляре является замещение SiO_4 тетраэдров на тетраэдры O_4H_4 (рис. 33), в которых атомы водорода расположены немного выше граней тетраэдра O_4. В ИК-спектре гидрогроссуляра можно наблюдать две широкие перекрывающиеся полосы с максимумами около 3660 – 3600 $см^{-1}$ (рис. 34) Положение полос свидетельствует о слабых водородных связях в тетраэдрах O_4H_4.

Рис. 34 ИК-спектр гидрогроссуляра в области колебаний гидроксила.



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ III

1. Как различить по ИК-спектру, содержит ли кристалл молекулярную воду или ионы ОН ?
2. Как влияет сила водородной связи на положение полос гидроксила?
3. Объяснить появление деформационных колебаний Ме - ОН в ИК-спектрах кристаллов с сильной ковалентной связью.

ГЛАВА IV

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПОЛОЖЕНИЕ ПОЛОС В ИК-СПЕКТРАХ.

Из формулы для частоты колебания $\nu = (1/2\pi)\sqrt{\kappa/\mu}$ (1) для двухатомной молекулы ясно, что положение полос в ИК-спектре зависит от силовой постоянной и приведенной массы. Силовая постоянная *k* в свою очередь пропорциональна усилию валентной связи и обратно пропорциональна межатомному расстоянию.

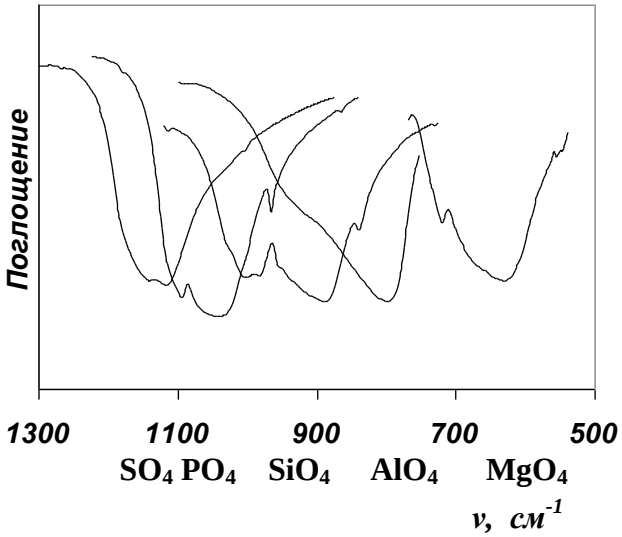


Рис. 35 Влияние различия валентности атомов на положение полос поглощения валентных ν_3 колебаний в ИК-спектрах. [Поваренных, 1970]

Так, в ИК-спектрах алюмосиликатов при близости масс Si и Al (m_{Si} = 28, m_{Al} = 26) за счет уменьшения усилия валентной связи s = V/n (где V – валентность, n – координационное число) от 1 для связи Si – O до ¾ для Al – O и пропорционального уменьшения величины силовой постоянной происходит сдвиг основной полосы валентных колебаний ν_3 на 25 см$^{-1}$ к меньшим частотам.

При одинаковом КЧ центрального атома в сложном ионе изменение **валентности** очень сильно сказывается на местоположении характеристических полос поглощения в ИК-спектре. Увеличение валентности катиона на единицу резко смещает полосы поглощения в область более высоких частот. На рис. 35 показаны полосы поглощения валентных колебаний ν_3 для ряда тетраэдрических сложных ионов, начиная от двухвалентного магния в качестве центрального атома до шестивалентной серы. Соответствующая полоса смещается от 600 см$^{-1}$ для Mg – O до ~ 800 см$^{-1}$ для Al – O, ~ 900 см$^{-1}$ для Si – O, ~ 1020 для P – O и ~ 1120 см$^{-1}$ для S – O в тетраэдрах.

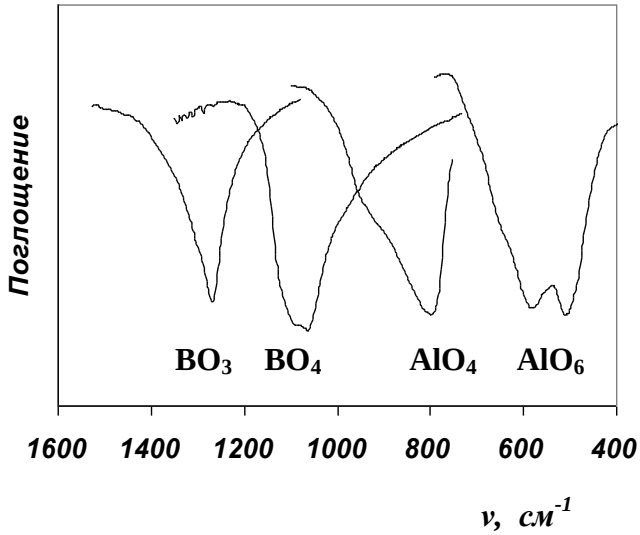


Рис. 36 Влияние координационного числа атомов бора и алюминия на положение полос поглощения валентных ν_3 колебаний в ИК-спектрах. [Поваренных, 1970]

(КЧ 4).

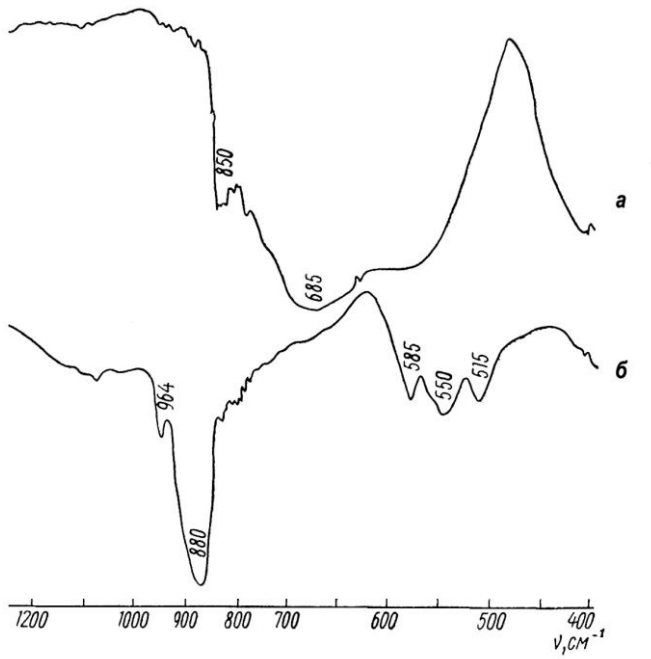


Рис. 37 ИК-спектры двух модификаций GeO_2: а) со структурой рутила, б) со структурой α – SiO_2 [Плюснина, 1970]

При одинаковой валентности катиона в сложном ионе увеличение его **координационного числа** приводит к уменьшению усилия валентной связи, соответствующему уменьшению силовой постоянной и смещению полос поглощения в ИК-спектре к меньшим частотам. На рисунке 36 показано положение основных полос поглощения ν_3 колебаний связей B – O и Al – O для B с КЧ 3 и 4 и Al с КЧ 4 и 6. На рисунке 37 приведены ИК-спектры двух модификаций GeO_2: со структурой рутила (КЧ 6) и α – SiO_2

Увеличение массы атомов приводит, при прочих равных условиях, т.е. при приблизительно одинаковых силовых постоянных, к уменьшению частоты колебаний, то есть к смещению полос поглощения к меньшим частотам. Так, при замещении Mg (m = 12) на Fe^{2+} (m = 26) в тетраэдрах происходит смещение полосы ν_3 колебаний от ~ 600 $см^{-1}$ к ~ 500 $см^{-1}$ (табл. 16). При замене Mg на Fe^{3+} в той же координации следует учитывать изменение силовой постоянной связи, пропорциональной усилию валентной связи. Для Mg и Fe^{2+} усилие валентной связи ½, а для

Fe^{3+} - ¾. Увеличение силовой постоянной связи Fe^{3+} - O при одновременном увеличении массы Fe по сравнению с массой Mg приводит к небольшому сдвигу полосы ν_3 колебаний к большим частотам (табл. 16).

Увеличение **межатомных расстояний, размера центрального катиона** приводят к уменьшению силовой постоянной и смещению полос поглощения к меньшим частотам. Однако, эти факторы действуют совместно с другими. При увеличении межатомных расстояний обычно одновременно возрастает и масса атомов. Поэтому трудно определить действие каждого из факторов отдельно. В таблице 16 приведены экспериментальные и вычисленные значения характеристических полос поглощения ν_3 колебаний в ИК спектрах соединений с КЧ центрального атома 4 и 6, по которой можно проследить положение полос поглощения различных сложных ионов в зависимости от вышеописанных кристаллохимических факторов.

Таблица 16

Области частот поглощения ν_3 колебаний в ИК спектрах соединений с полиэдрами MeO_4 и MeO_6

Полиэдры MeO_4 и MeO_6	Экспериментальные значения ν_3, $см^{-1}$	Вычисленные значения ν_3, $см^{-1}$
SO_4	1280-1050	1120
SeO_4	920-800	845
PO_4	1100-980	1055
AsO_4	880-780	820
VO_4	810-740	770
SiO_4	1020-820	930
TiO_4	800-690	745
GeO_4	900-700	725
BO_4	1100-1000	1090
AlO_4	800-650	720
$Fe^{3+}O_4$	650-550	585
BeO_4	850-700	765
MgO_4	600-500	545
ZnO_4	500-400	485
$Fe^{2+}O_4$	500-400	450

$Cu^{2+}O_4$	500-400	450
LiO_4	450-350	370
SiO_6	740-580	660
TiO_6	600-500	550
GeO_6	700-500	540
ZrO_6	500-400	440
SnO_6	500-400	440
AlO_6	550-450	510
$Mn^{3+}O_6$	500-400	430
$Fe^{3+}O_6$	450-350	410
MgO_6	400-300	355
ZnO_6	370-280	335
$Fe^{2+}O_6$	350-250	310
LiO_6	300-200	250

Степень полимеризации (конденсации) полиэдров оказывает существенное влияние на положение полос поглощения в ИК-спектрах. Полимеризация или соединение полиэдров друг с другом может осуществляться через вершины, ребра или грани, что приводит к более жесткому их состоянию в структуре вещества и, соответственно, к упрочению межатомных связей, что сопровождается смещением полос поглощения в область более высоких частот. Это смещение тем больше, чем выше степень конденсации полиэдров, которая растет от соединения полиэдров вершинами к соединению их ребрами и далее – гранями. Склонность же к полимеризации, согласно Л. Полингу, возрастает с уменьшением валентности центрального атома и повышения его координации. Поэтому минимальна она у пятивалентного фосфора (в кислородном окружении) и возрастает при переходе к кремнию, бору, алюминию, бериллию, магнию (табл. 17). Для четырех и трехвалентных элементов возможно соединение полиэдров по вершинам вплоть до каркаса, а для двухвалентных – ещё и по ребрам. С переходом от четверной к шестерной координации возможность более тесной конденсации полиэдров резко возрастает. Здесь становится возможным соединение не только по ребрам, но и по граням. При увеличении степени полимеризации полосы поглощения смещаются к существенно

более высоким частотам по сравнению с частотами полос поглощения изолированных полиэдров (табл. 17).

Таблица 17

Области частот поглощения ν_3 колебаний некоторых атомных группировок в зависимости от степени их полимеризации

Полиэдры	Области поглощения, $см^{-1}$			
	Изолированные	Полимеризованные		
		Соединенные вершинами	Соединенные ребрами	Соединенные гранями
BO_3	1300-1200	1480-1360 ц		
		1430-1340 к		
		1415-1370 кар		
BO_4	1100-1000	1200-1100 кар		
		1250-1200 ц., к		
		1300-1200 ди		
SiO_4	1020-820	1080-860 ц		
		1040-940 л		
		1180-910 к		
		1080-970 сл		
		1060-1100 кар		
TiO_4		950-850 кар		
GeO_4		900 кар		
AlO_4		900-800 кар		
BeO_4		850-750 кар	900-800	
MgO_4		650-550	750-650	
ZnO_4		600-500	650-550	
GeO_6			700-600 ц	
TiO_6		700-500	700-600 ц	1100-1000
AlO_6			700-600	1100-1000
$Fe^{3+}O_6$			600-500	650-550

MgO_6			500-400	550-450

Примечание: ц – цепочечные, л – ленточные, к – кольцевые, сл – слоистые, кар – каркасные, ди – лиортогруппы.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ IV

1. Каково влияние валентности катиона на положение полос в ИК-спектре (на примере сульфатов, фосфатов, силикатов)?
2. Показать влияние координационного числа на положение полос в ИК-спектре.
3. Показать влияние массы катиона на положение полос в ИК-спектре.
4. Как влияет степень конденсации полиэдров на положение полос в ИК-спектре?

ГЛАВА V

ИК-СПЕКТРЫ ОКСИДНЫХ МИНЕРАЛОВ.

В оксидных минералах металл-кислородные полиэдры объединены через общие вершины, ребра или грани в пространственную структуру. Выделить в них отдельные валентные и деформационные колебания металл-кислородных полиэдров невозможно. При рассмотрении колебаний таких соединений рассматривают катион, как очень тяжелый относительно кислорода. Колебания в оксидах распадаются на две группы: одна включает колебания атомов кислорода относительно стационарной катионной подрешетки и другая включает колебания тяжелых катионов относительно друг друга, в которой кислород, приспосабливаясь, вносит минимальные изменения в катион-кислородные расстояния.

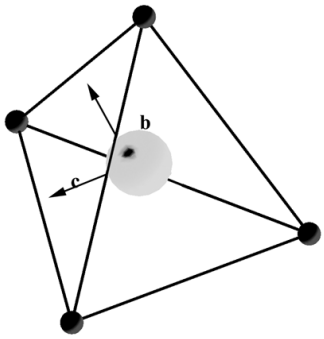


Рис. 38 Окружение атома кислорода в корунде.

Рассмотрим колебания атомов в минералах со структурой корунда (Al_2O_3, Fe_2O_3). Пространственная группа этих минералов $R\bar{3}c$, фактор-группа D_{3d}. Атомы Al или Fe лежат на оси 3 (позиционная симметрия C_3). Атомы кислорода – на оси 2 (позиционная симметрия C_2). Атомы кислорода окружены четырьмя катионами, образующими искаженный тетраэдр (рис. 38). Смещения атома кислорода могут происходить в этом искаженном тетраэдре по трем направлениям: вдоль оси второго порядка, перпендикулярно плоскости чертежа (a), и по направлениям, перпендикулярным к ребрам тетраэдра, как показано на чертеже (b и c). При этом смещение вдоль c менее ограничено, чем вдоль a и b. В ИК-спектрах корунда и гематита (рис. 39) этим смещениям атомов кислорода соответствуют три полосы: a – 640 $см^{-1}$, b – 605 $см^{-1}$ и c – 450 $см^{-1}$ (Al_2O_3) и a – 540 $см^{-1}$, b – 470 $см^{-1}$ и c – 345 $см^{-1}$ (Fe_2O_3). Последняя полоса находится в области, которая не наблюдается на используемом приборе. Колебания, включающие движения тяжелых катионов относительно друг друга, проявляются в спектре в виде узких малоинтенсивных полос при частотах 385 $см^{-1}$ (Al – Al) и 240 $см^{-1}$ (Fe – Fe).

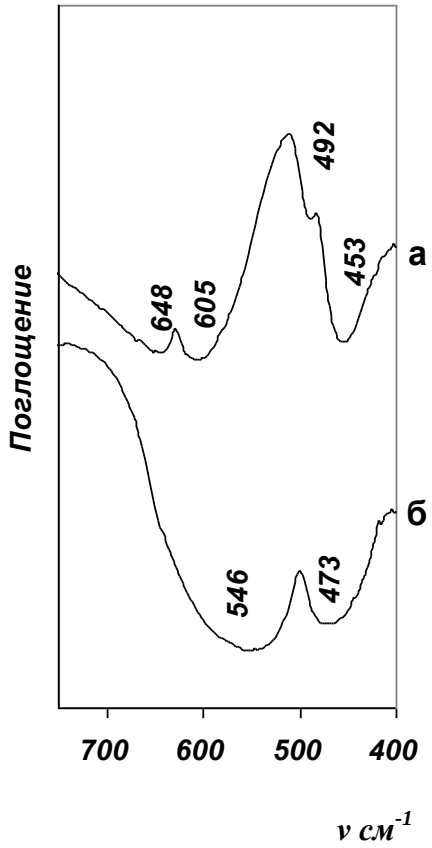


Рис. 39 ИК-спектры: а) корунда, б) гематита)

Обратимся теперь к нормальным шпинелям состава $A^{2+}B_2^{3+}O_4$, где А – тетраэдрически и В – октаэдрически координированные катионы. Двухвалентными тетраэдрически координированными катионами могут быть, например, Zn, Mg, Fe^{2+}, а трехвалентными, октаэдрически координированными Cr, Fe^{3+}, Al. Шпинели обладают пространственной группой $Fd\bar{3}m$, фактор-группой O_h, атомы А имеют позиционную симметрию T_d ($\bar{4}3m$), В – D_{3d} ($\bar{3}m$) и атомы кислорода – C_{3v} ($3m$). Очевидно, что колебания тетраэдров AO_4 не могут рассматриваться независимо от колебаний В – О, как это делалось для силикатов, фосфатов и т.д., в которых силы связи в тетраэдре значительно превосходят силы связи тетраэдра с катионной подрешеткой. В шпинелях силы связи B^{3+} - О должны играть главную роль в контролировании всех частот. Как и в случае с корундовой структурой, в шпинелях рассматриваются смещения атомов кислорода относительно стационарной или почти стационарной катионной подрешетки, состоящей из тяжелых (относительно кислорода) атомов А и В. На рисунке 40 показана координация атома кислорода в шпинелях. Угол ВОВ близок к 90°. Связь А – О совпадает с осью симметрии третьего порядка. Смещение атома кислорода вдоль *a* включает растяжения-сжатия как связи А – О, так и В – О, и

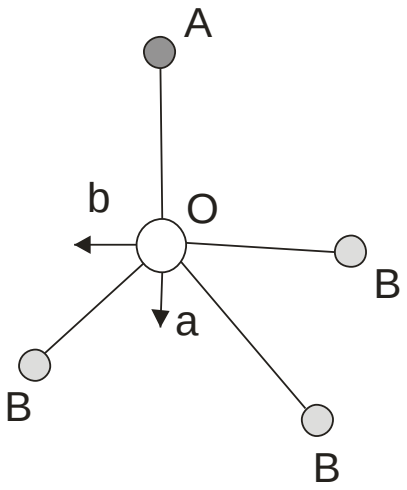


Рис. 40 Окружение атома кислорода в структуре шпинели.

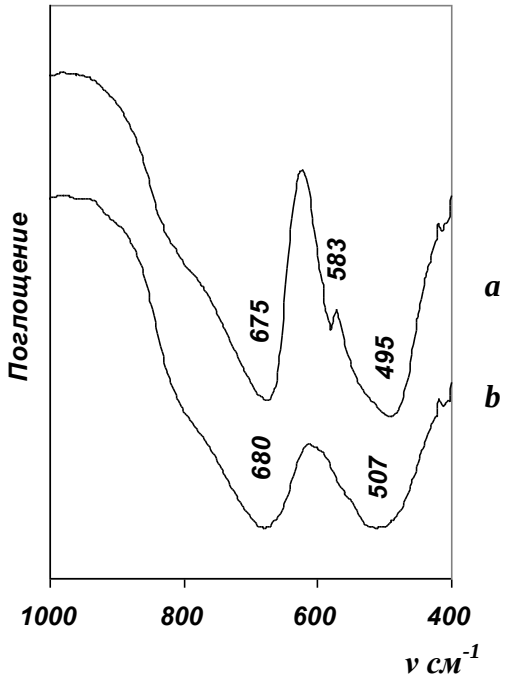


Рис. 41 ИК-спектры образцов шпинели
a) $MgAl_2O_4$
b) $(Mg,Fe)Al_2O_4$

смещение кислорода вдоль b включает только растяжение связей B – O. На ИК-спектрах шпинелей наблюдается дублет интенсивных полос, более высокочастотная из которых (~680 $см^{-1}$) отвечает колебаниям связи A – O – 3B (движения атомов кислорода вдоль *a*), а вторая (~500 $см^{-1}$) – колебаниям B – O – 2B (движениям кислорода вдоль b) (рис. 41). Частоты этой второй полосы лежат в ряду частот, характерных для валентных колебаний B^{3+} - O в октаэдрическом окружении в других классах соединений. Колебания тяжелых катионов относительно друг друга проявляются при более низких частотах (атомов B относительно друг друга при 400 – 300 $см^{-1}$, атомов A относительно B и относительно друг друга при частотах ниже 200 $см^{-1}$).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ V

1. Чем отличаются структуры оксидных минералов от других классов соединений?
2. Рассмотреть колебания атомов кислорода относительно катионной подрешетки на примере: а) корунда, б) шпинели.

ГЛАВА VI

ПРИБОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ АНАЛИЗА.

§ 1 ПРИБОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИК СПЕКТРОВ.

На рисунке 42 представлена оптическая схема двухлучевого спектрометра. Источником сплошного ИК излучения является силитовый стержень или нихромовая спираль S.

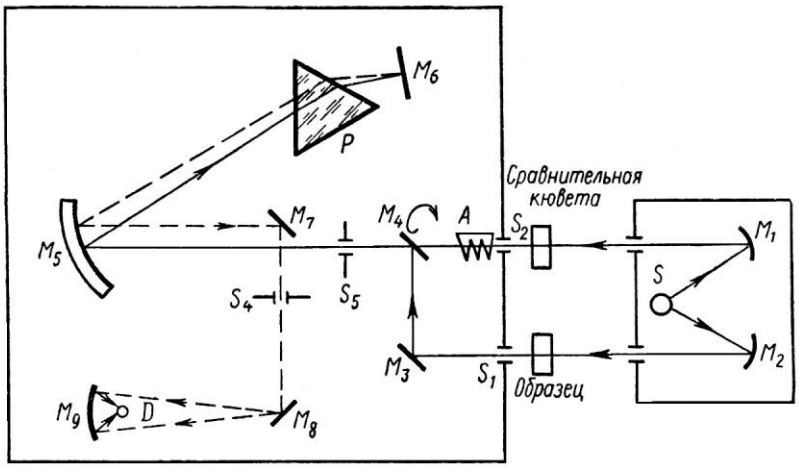


Рис. 42 Оптическая схема двухлучевого спектрометра.

Свет от источника S отражается зеркалами M_1 и M_2, образуя идентичные основной и сравнительный пучки. Каждый из пучков проектируется на вертикальные входные отверстия S_2 и S_1, причем кювета с образцом и сравнительная кювета помещается в узкой части этих пучков вблизи входных отверстий. Пропущенный образцом свет направляется затем зеркалом M_3 на вращающееся секторное зеркало M_4. Последнее служит, во-первых, для отражения пучка, прошедшего через образец, на входную щель монохроматора и, во-вторых, при вращении (или колебании) для перекрывания этого пучка и пропускания на входную щель пучка сравнения. Таким образом, на входную щель S_5 поочередно фокусируются изображения источника от основного и сравнительного пучков. Коллиматорное зеркало M_5 отражает параллельный пучок света на призму Р. Пройдя через нее, свет сразу же отражается обратно плоским поворотным зеркалом M_6 (зеркало Литтрова), так что призма дважды

диспергирует пучок света в спектр. Коллиматорное зеркало собирает диспергированный свет в сходящиеся пучки, которые фокусируются на плоское зеркало M_7, отклоняющее их на выходную щель монохроматора S_4. Дальше узкий интервал длин волн плоским зеркалом M_8 направляется на конденсор M_9, который фокусирует его на приемник D. Когда энергия излучения, пропущенная кюветами с образцом и сравнительной одинакова, приемник не дает никакого сигнала. Поглощение света образцом приводит к неравноценности пропущенных пучков, поочередно падающих на приемник, в результате чего возникает пульсирующий электрический сигнал той же частоты, с какой прерываются пучки секторным зеркалом. Этот сигнал усиливается электронной схемой, детектируется и идет к ослабителю А, который перемещается в сравнительном пучке, постепенно перекрывая его до тех пор, пока не будет восстановлен энергетический баланс основного и сравнительного пучков и приемник не прекратит подачу сигнала. Величина, на которую необходимо уменьшить интенсивность сравнительного пучка для балансировки энергии обоих пропущенных пучков, является мерой поглощения образца. Синхронизация ослабителя (клина) с самописцем позволяет получить величину поглощения образца в виде кривой, вычерченной пером на диаграммной кювете. Когда нулевое положение достигнуто, ослабитель и перо неподвижны. Поворотом зеркала Литтрова изменяют частоту излучения. Весь цикл возникновения сигнала и соответствующих ответных действий схемы повторяются и таким образом непрерывно записывается весь спектр.

§ 2 ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ АНАЛИЗА.

Существует несколько способов приготовления проб твердых образов для снятия ИК спектров: слой вещества наносят на соляную подложку, приготавливают таблетки из смеси вещества с бромистым калием или суспензию в высокоочищенном минеральном масле (вазелиновом, парафиновом, «нуйол»). Для получения хорошего спектра поглощения размер частиц порошка в идеальном случае должен быть меньше 2 мкм (длины волны падающего излучения). В этом случае можно пренебречь эффектами преломления и отражения и избежать потерь от Релеевского рассеяния. Толщина поглощающего слоя не должна превышать 0,05 мм.

Нанесение исследуемого образца на подложку из KBr проводят следующим образом: исследуемый образец после растирания и отмучивания в растворителе наносят на пластинку из KBr. Для этого твердый образец растирают в агатовой ступке, так чтобы размер частиц был меньше 5 мкм, вымучивают со спиртом и оставляют

отстаиваться в течение 10-20 минут. Затем берут из верхнего слоя пипеткой несколько капель, наносят на пластинку и подсушивают её при 60 - 70 °С. Это повторяют несколько раз. Толщину слоя контролируют по пропусканию. Слой считается пригодным, если вне полосы поглощения пропускание составляется примерно 80 %, а в полосе поглощения 10 - 20 %.

Для приготовления проб в виде таблеток миллиграммовые количества исследуемого вещества растирают и смешивают примерно с 300 мг очень чистого бромистого калия, помещают в пресс-форму, откачивают воздух и прессуют под давлением около 1700 кг/см^2. В результате получается прозрачная таблетка.

Суспензии приготавливают путем измельчения и растирания твердого вещества в минеральном масле. Правильно приготовленная суспензия полупрозрачна в видимом свете. Суспензию наносят на пластинку KBr или другого оптического материала, снабженного кольцом толщиной 0,1 мм, и прижимают пластинкой из KBr. Кольцо позволяет создавать слой нужной толщины. Пластинки с образцом устанавливают в спектрофотометр и записывают спектр в нужной области длин волн.

ЧАСТЬ II
МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

ГЛАВА I
ОСНОВЫ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КРИСТАЛЛОВ.

§ 1 СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ ЯДЕР АТОМОВ. ЯДЕРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ. ИСПУСКАНИЕ γ-КВАНТОВ ЯДРАМИ

Ядра атомов состоят из нуклонов, суммарное массовое число которых A определяется числом протонов Z и нейтронов N : A = Z + N. Заряд ядра кратен заряду протона и равен Ze, где e – элементарный заряд, Z - атомный номер (порядковый номер элемента в таблице Менделеева). Совокупности атомов химических элементов с одинаковым числом протонов, но различным числом нейтронов, называются изотопами этого элемента. Число атомов данного изотопа, выраженное в процентах к общему числу атомов всех изотопов элемента, выражает относительную распространенность изотопа в их естественной смеси.

Ядро обладает собственным моментом количества движения, величину которого определяет квантовое число I, называемое спином ядра. Ядра атомов могут находиться в основном и возбужденном энергетических состояниях. Энергетические состояния ядра дискретны и характеризуются разными значениями спина. Таким образом, квантовые числа - это коэффициенты пропорциональности, на величину которых отличаются энергии разных состояний ядра. В основном состоянии ядра квантовое число I является неизменной характеристикой ядер данного сорта и принимает целые или полуцелые значения: 0, 1/2, 1, 3/2. Спин атомного ядра в основном состоянии представляет собой векторную сумму спинов элементарных частиц, образующих ядро. Например, при нечетном числе протонов и нейтронов, составляющих ядро, I принимает полуцелые значения.

При ядерных превращениях может происходить деление ядер или изменение заряда ядра вследствие превращения протона в нейтрон или нейтрона в протон. В первом случае заряд ядра уменьшается на единицу в результате испускания позитрона (β-распад) или захвата электрона из оболочки атома (K, L, M, N - захват, в зависимости от того, из какой оболочки атома захвачен электрон).

Ядерные превращения - радиоактивный распад, деление ядер и т. д. сопровождаются различными видами излучения (α, β, γ). В мессбауэровской спектроскопии изучается γ – излучение, испускаемое ядрами при переходе из возбужденного состояния в основное, т. е. из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией.

Рассмотрим ядерные превращения наиболее часто применяемых в качестве источников γ – излучения мессбауэровских исследованиях изотопов Co^{57} и Sn^{119} (рис. 1, 2).

При радиоактивном распаде Co^{57} (период полураспада $\tau_{1/2}$ = 270 дней) путем электронного K - захвата происходит образование возбужденного состояния ядра Fe^{57} со спином $5/2^-$, переход которого в основное состояние сопровождается испусканием γ - излучения: с энергией 137 кэв и вероятностью 9% на распад при переходе на уровень I = $1/2^-$ (основное состояние); 123 кэв и вероятностью 91% на распад при переходе на первый возбужденный уровень с I = $3/2^-$. Время жизни первого возбужденного уровня ядра равно 10^{-7} сек (рис. 1). Дальнейший переход с первого возбужденного уровня в основное состояние со спином $1/2^-$ дает линию γ - излучения с энергией 14,4 кэв (мессбауэровская линия).

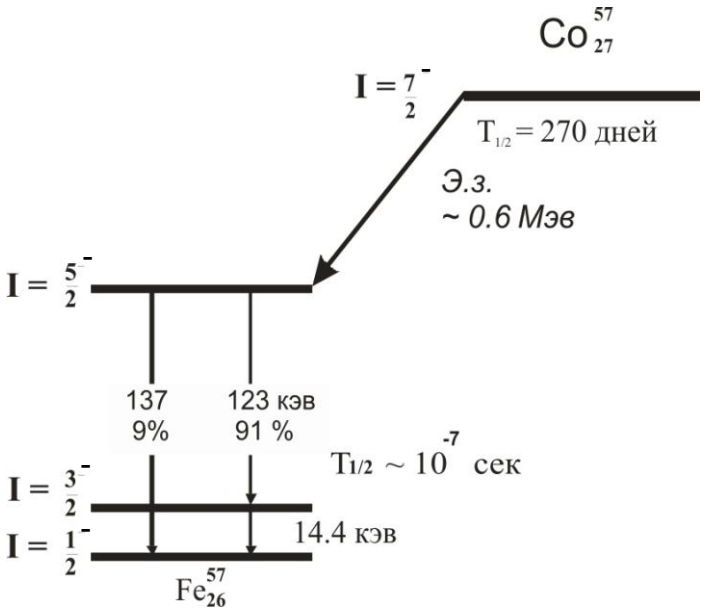


Рис. 1 Схема перехода изотопа Co^{57} в Fe^{57}

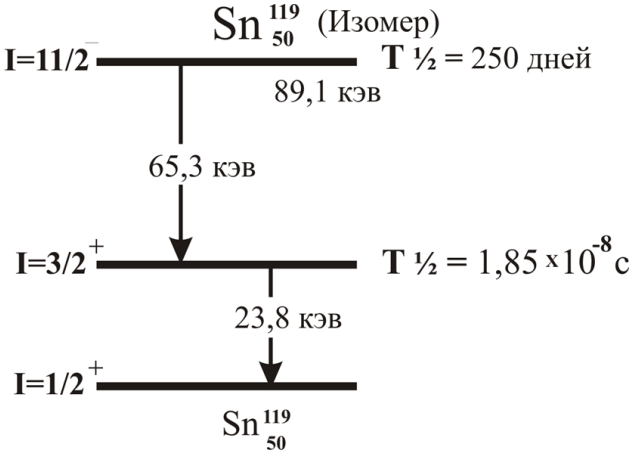


Рис. 2 Схема превращения Sn^{119}

Радиоактивный изотоп Sn^{119} в изомерном (возбужденном) состоянии с периодом полураспада $\tau_{1/2}$ = 250 дней обладает энергией 89,1 кэв (рис. 2). Переход ядра непосредственно в основное состояние не осуществляется. Переход на возбужденный уровень со спином $3/2^+$ и энергией 23,8 кэв происходит за счет передачи энергии

возбуждения 65,3 кэв электрону на K-слое атомной оболочки. В результате этого из атома олова вылетает электрон. Явление испускания электронов из внутренних слоев атомной оболочки, сопровождающее ядерные превращения, называется внутренней конверсией. Дальнейший переход в основное состояние ядра со спином $1/2^+$ сопровождается мессбауэровским γ - излучением с энергией 23,8 кэв.

γ - излучение представляет собой коротковолновое электромагнитное излучение очень высокой частоты. Следовательно, его взаимодействие с ядрами аналогично взаимодействию световых волн с атомами. Как известно, одним из фундаментальных свойств вещества является дуализм - обладание волновыми свойствами и свойствами частиц. Световая волна характеризуется частотой излучения ν и длиной волны $\lambda = c/\nu$, где c - скорость света. Фотон - частица света - обладает энергией $E = h\nu$, где h - постоянная Планка. Атомы, переходя из возбужденного состояния в основное, испускают фотоны с частотой ν. При прохождении пучка фотонов через вещество, атомы этого вещества будут поглощать свет в том случае, если его частота соответствует разности энергий между основным и ближайшим к нему возбужденным уровнями энергии, соответствующему возбужденному состоянию атома. После поглощения кванта света атом переходит в возбужденное состояние. Через короткий промежуток времени (~10^{-8} сек) атом возвращается в основное состояние, испустив фотон той же или другой частоты. В этом заключается суть резонансного поглощения и испускания света атомами. Вероятность резонансного поглощения максимальна, когда излучающими и поглощающими атомами являются атомы одного и того же вещества. Если облучаемое вещество состоит из атомов другого сорта с иной энергией перехода из основного состояния в возбужденное, то условие резонанса нарушается, и поглощение света наблюдаться не будет.

γ-кванты, соответствующие переходам между ядерными уровнями, имеют значительно более высокие значения энергии и частоты по сравнению со световыми квантами. Это приводило к большим трудностям наблюдения резонансного поглощения и рассеяния γ-квантов.

Возбужденное состояние ядра нестационарно и характеризуется средним временем жизни в этом состоянии τ. Согласно принципу неопределенности Гейзенберга из-за двойственной природы вещества (волны - частицы) нельзя одновременно точно

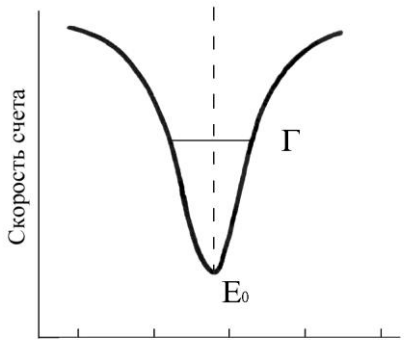


Рис. 3 Ширина спектральной линии.

определить энергию данного состояния ядра и время его жизни. Неопределенность в энергии (ΔE) и времени (Δt) связаны между собой соотношением: $\Delta E \Delta t \sim \hbar$ или $\Delta E \tau \sim \hbar$, где $\hbar = h/2\pi$. В смеси ядер, представляющих собой совокупность одинаковых квантовых систем, возбужденных на один уровень энергии, существует разброс энергий испускаемых γ-квантов около среднего значения, что связано с неопределенностью в энергии данного состояния. Вследствие этого, спектральная линия γ - излучения (кривая распределения значений энергии перехода в системе множества ядер) не тонкая линия, а обладает определенной шириной : $\Gamma = \Delta E = \hbar\nu$, где естественная ширина линии ν выражена в шкале частот, а Γ - в шкале энергий. Величина Γ определяется на половине высоты спектральной линии (рис. 3). Ширина спектральной линии характеризует точность, с которой определяется энергия γ – излучения. Из соотношения $\Gamma \sim \hbar/\tau$ следует, что ядра, имеющие относительно большое время жизни возбужденного состояния, обладают спектральной линией с малой шириной, т.е. большей точностью определения энергии перехода. Ядра с типичным значением периода полураспада возбужденного состояния $\tau_{1/2} = 10^{-7}$сек имеют спектральную линию шириной $10^{-8} – 10^{-9}$эв.

§ 2 ЭНЕРГИЯ ОТДАЧИ. СУЩНОСТЬ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

При излучении ядром γ-кванта выполняется закон сохранения импульса. Поэтому часть энергии ядерного перехода тратится на отдачу, так как излучающее ядро движется в сторону, противоположную испущенному γ-кванту. Поглощающее ядро испытывает отдачу в направлении движения γ-кванта, т.е. в противоположном по отношению к испускающему ядру направлении. В результате энергия γ-кванта уменьшается на величину $2E_R$, где E_R - энергия отдачи, а линия испускания и линия поглощения γ-квантов ядрами в газе или жидкости сдвинуты друг относительно друга на эту же величину (рис. 4). Хотя

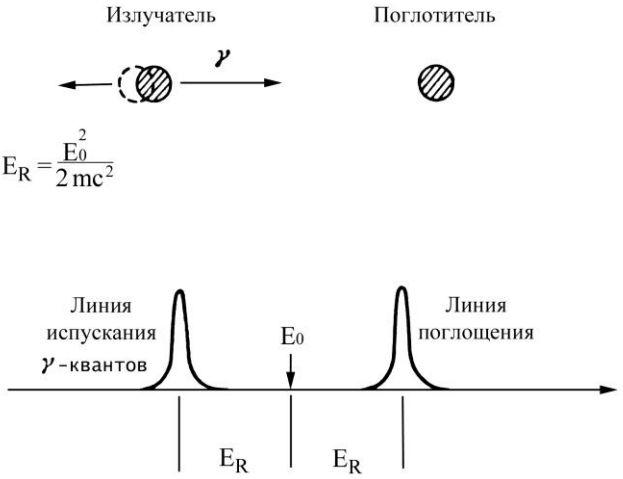


Рис. 4 Отсутствие перекрывания линий испускания и поглощения γ-квантов ядрами в газе или жидкости из-за энергии отдачи ядра, где E_0 – энергия перехода, m – масса ядра, c – скорость света

величина энергии отдачи (~10^{-3}эв) мала, по сравнению с энергией перехода (~10^{4}эв), она на несколько порядков превышает ширину резонансной линии (10^{-8}-10^{-9}эв). Из-за этого перекрывания линий испускания и поглощения γ-квантов не происходит. Основное условие резонанса - равенство частот излучения и ядерного перехода не выполняется. В случае оптического резонанса, т.е. поглощения атомом света, возникающего в результате электронных переходов, энергия кванта видимого света в 10^{4} раз меньше энергии γ-кванта и энергия отдачи ~10^{-10} эв составляет лишь незначительную часть от ширины линии, имеющей те же значения, что и в ядерном резонансе ~10^{-8} эв. Поэтому здесь резонанс легко наблюдается.

Р. Мессбауэр в 1958 году установил, что при работе с кристаллами в определенных условиях можно добиться резонансного поглощения γ-квантов ядрами без затраты энергии на отдачу. Это явление было названо "эффектом Мессбауэра". При взаимодействии γ-лучей с кристаллом возможны три различных случая соотношения между энергией отдачи и энергетическими параметрами кристаллической решетки (рис. 5). Если энергия отдачи свободного атома больше энергии связи атома в

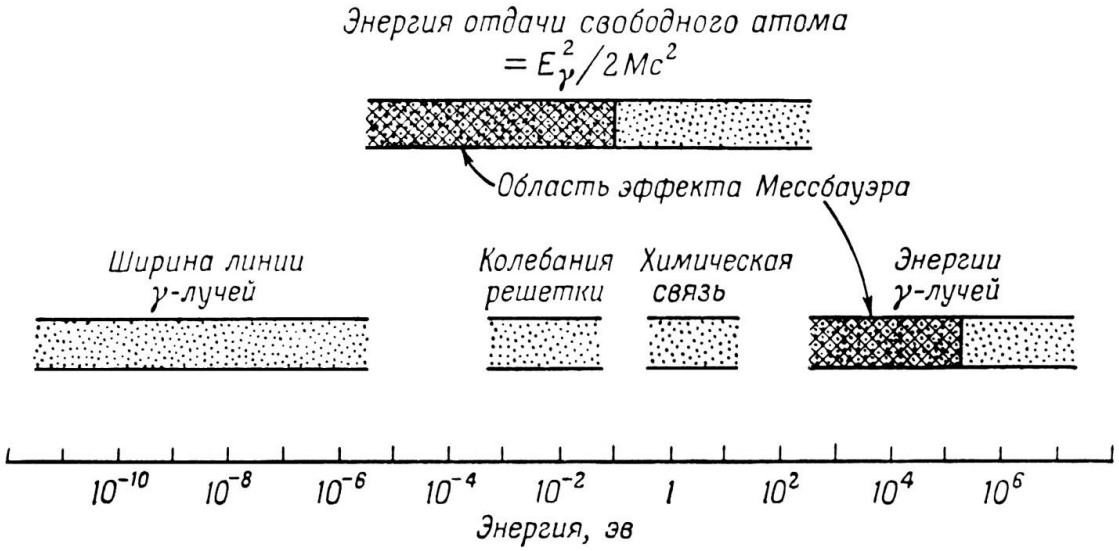


Рис. 5 Шкала энергий ядерных и атомных процессов, связанных с эффектом Мессбауэра. [Вертхейм, 1966]

кристаллической структуре (15-30 эв), то атом будет выбит из своего положения. Если энергии отдачи не хватает на разрыв химических связей, то она расходуется на возбуждение фононов - квантов коллективных колебаний атомов в структуре (10^{-3}- 10^{-1} эв), т.е. на нагревание кристалла. Атомы в кристалле, как всякие квантовые системы, могут возбуждаться под воздействием излучения с частотой, совпадающей с частотой

их собственных переходов. Поэтому в случае, когда энергия отдачи меньше энергии фононов, возбуждения фононов не происходит и отдачу испытывает весь кристалл в целом. Тогда в выражение для энергии отдачи вместо массы ядра вводится бесконечно большая масса всего кристалла ($M \to \infty$) и величина E_R становится гораздо меньше ширины спектральной линии Г ($E_R \to 0$). При понижении температуры вероятность возбуждения фононного спектра уменьшается и, следовательно, увеличивается вероятность поглощения γ-квантов без отдачи.

Важной характеристикой спектральной линии является острота резонанса - отношение ширины линии к полной энергии γ-кванта $Г/E_0$. При ширине резонансной линии $Г = 10^{-8}$-10^{-9} эв и энергии γ-излучения ~10^4 эв это отношение равно 10^{-12}-10^{-13}, то есть с такой точностью можно определять энергию γ-лучей. Такая высокая чувствительность позволяет фиксировать малые изменения энергии γ-кванта, обусловленные взаимодействием ядра с электронной оболочкой собственного атома и электронным окружением атома в молекуле или кристалле (величина энергии этого взаимодействия ~ 10^{-8}-10^{-9} эв). Метод ядерной гамма резонансной спектроскопии дает возможность выявлять тонкие детали строения и химические особенности минералов, что важно для решения вопросов их генезиса. С помощью этого метода получают информацию о заряде, координации, характере химической связи атомов, степени искажения их координационных многогранников, изоморфных замещениях в эквивалентных позициях структуры, катионной упорядоченности.

§ 3 МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИЗОТОПЫ

Чувствительность метода к столь тонким взаимодействиям накладывает ограничения на выбор источника γ-лучей. Радиоактивные изотопы элементов, используемые в экспериментах по эффекту Мессбауэра, должны обладать узкой линией и большой величиной вероятности излучения γ-квантов без потери энергии на отдачу. Мессбауэровские элементы - преимущественно металлические элементы с большим порядковым номером, так как энергия первых возбужденных уровней легких элементов (с массой меньшей, чем у K^{40}) велика, что вызывает увеличение энергии отдачи и уменьшает вероятность эффекта. Энергии мессбауэровских переходов между ядерными уровнями составляют 5-150 кэв. Недостатком изотопов является также небольшой период полураспада возбужденного состояния, оптимальные значения $\tau_{1/2} = 10^{-6}$-10^{-10}сек. Из-за небольшого времени жизни возбужденных состояний ядер, используемых для наблюдения ядерного гамма-резонанса, применяют долгоживущие материнские

изотопы, распад которых проходит через стадию образования этих уровней (см. рис. 1). Часто химический элемент материнского изотопа отличается от дочернего мессбауэровского. Например, для исследования эффекта Мессбауэра на изотопе Fe^{57} , используют долгоживущий Co^{57} ($\tau_{1/2}$ = 270 дней). Важно, чтобы мессбауэровский изотоп имел большую распространенность в естественной смеси изотопов данного элемента.

Наиболее широко в минералогических исследованиях применяют изотопы Fe^{57} и Sn^{119}, характеристика которых приведена в таблице 1. Одной из самых узких резонансных линий обладает изотоп Fe^{57}. Железо является одним из самых распространенных элементов - его содержание в земной коре около 4.65%. Известно около 170 минералов железа, во многие минералы оно входит изоморфно. Материнское ядро Co^{57} имеет большой период полураспада, что позволяет работать с одним источником в течение двух лет.

Помимо Fe^{57} в геохимии и минералогии были успешно использованы другие мессбауэровские изотопы, например Sn^{119}, Sb^{121}, Au^{197} и другие.

Таблица 1

Характеристика мессбауэровских изотопов

Изотоп	Энергия возбуж-денного состояния E_0, кэВ	Время жизни возбуж-денного состояния $\tau_{1/2}$, с	Ширина резонансной линии Г, эВ	Распростра-ненность в естественной смеси изотопов %	Материнское ядро	Период полу-распада материн-ского ядра $\tau_{1/2}$
Fe^{57}	14,4	10^{-7}	$4{,}5*10^{-9}$	2,17	Co^{57}	270дней
Sn^{119}	23,8	$1{,}8*10^{-8}$	$2{,}4*10^{-8}$	8,58	Sn^{119}	250дней

§ 4 ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМА ЖЕЛЕЗА. РАСЩЕПЛЕНИЕ УРОВНЕЙ ЕГО d – ОРБИТАЛЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОЛЕМ ЛИГАНДОВ.

Прежде чем рассмотреть, что дает использование метода ЯГРС на ядрах Fe^{57} в минералогии, остановимся на основных чертах электронного строения ионов железа и характере его координации лигандами (O^{2-}, F^-, OH^-, S^{2-}) в кристаллических структурах.

Каждый электрон характеризуется набором квантовых чисел *n, l, m*, определяющим энергию электрона и квантовым числом *s*, которое называется спином и равно 1/2. Для определения энергетического состояния атома атомные орбитали изображают в виде квантовых ячеек, число которых определяется типом атомной орбитали. Распределение электронов по квантовым ячейкам - атомным орбиталям атома железа приведено на рис. 6. Различные электронные состояния могут характеризоваться одинаковыми значениями энергии.

При одном главном квантовом числе n различные состояния могут характеризоваться одинаковыми значениями энергии. Число состояний с одинаковым значением энергии называется кратностью вырождения. Кратность вырождения соответствует числу различных значений магнитного квантового числа *m*, для данного квантового числа *l*.

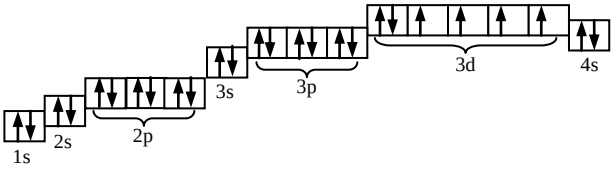


Рис. 6 Схема электронной конфигурации атома железа.

Степень вырождения отдельных орбиталей свободного атома: *s*-орбитали (квантовое число $l = 0$) - вырождение отсутствует, p-орбитали ($l = 1$) - трехкратное вырождение , *d* - орбитали ($l = 2$) - пятикратное вырождение, *f* -орбитали ($l = 3$) - семикратное вырождение.

Согласно правилу Гунда, гласящему, что при данной конфигурации наименьшим значением энергии обладает состояние с максимальным числом неспаренных электронов, в частично заполненном 3*d*-подуровне сохраняется максимальная параллельность спинов электронов.

В кристаллической структуре атом железа находится в электростатическом поле лигандов, которое наиболее активно взаимодействует с его внешними 3*d*-орбиталями. Вид атомных *d*-орбиталей, т.е. геометрическая форма поверхности равной вероятности нахождения *d*-электронов, показан на рис. 7.

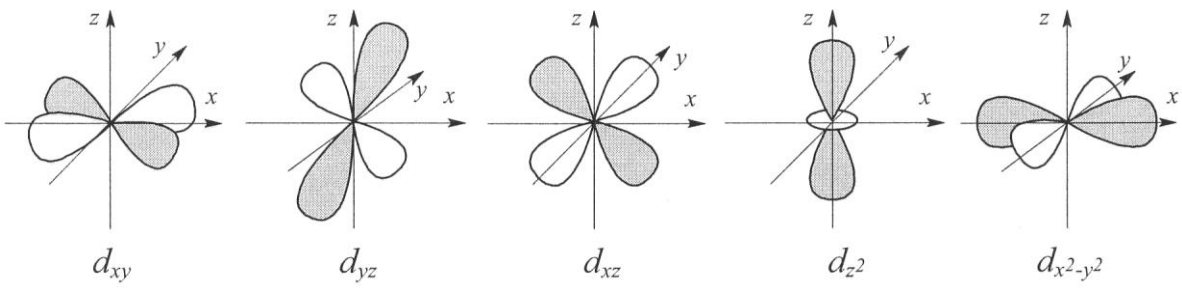


Рис. 7 Граничные поверхности d-орбиталей.

Орбиталь, обозначаемая d_z^2, концентрируется вдоль оси z, орбиталь $d_{x^2-y^2}$ имеет четыре лепестка, направленные вдоль осей x и y. Три орбитали d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} имеют также по четыре лепестка, но направленные по биссектрисам углов между осями декартовых координат в плоскостях, указанных в нижних индексах.

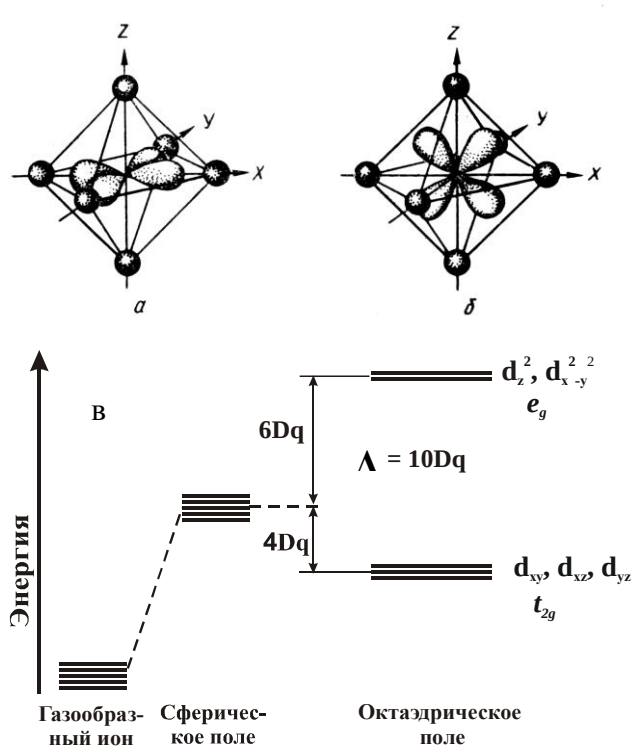
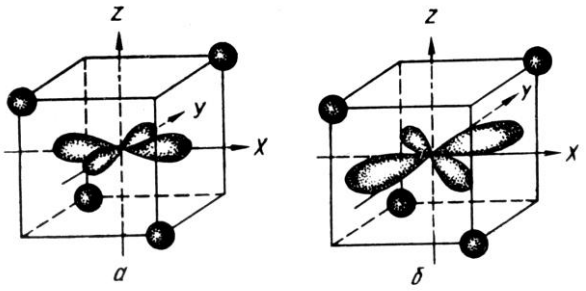


Рис. 8 а, б Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xy} (б) в октаэдрическом поле лигандов.
в. Схема расщепления *d*-орбиталей железа на два энергетических уровня октаэдрическим полем лигандов. [Урусов, 1987]

Под действием электростатического потенциала, создаваемого лигандами, и называемого кристаллическим полем, вследствие дополнительного межэлектронного отталкивания происходит увеличение энергии *d*-орбиталей. При этом в зависимости от симметрии расположения лигандов вокруг центрального иона может происходить частичное или полное снятие вырождения и расщепление уровней энергии *d*-орбиталей. Если лиганды расположены в вершинах правильного октаэдра, имеющего симметрию O_h, *d*-орбитали железа расщепляются на две группы энергетических уровней (рис. 8). Электроны, находящиеся на d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$ орбиталях, которые располагаются вдоль осей координат по направлением на лиганды, испытывают более сильное отталкивание со стороны отрицательных зарядов лигандов, чем электроны, находящиеся на d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} -орбиталях, расположенных по биссектрисам углов между направлениями на лиганды (рис. 8 а, б). Последние орбитали образуют трехкратно вырожденный более низкий энергетический уровень, а орбитали d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$ -двукратно вырожденный более высокий энергетический уровень (рис. 8 в). Согласно теории групп, двукратно вырожденный набор d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей обозначается e_g, а трехкратно вырожденный набор орбиталей d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} обозначается t_{2g}. Разность энергии между двукратно и трехкратно вырожденными уровнями обозначается Δ или 10Dq. Dq определяет силу кристаллического поля. Энергия пяти *d*-орбиталей в кристаллическом поле должна соответствовать их энергии в свободном атоме при сферическом распределении заряда. Поэтому в поле октаэдрической

симметрии энергия каждой из двух e_g орбиталей повышается на 6Dq, а энергия каждой из трех t_{2g} орбиталей понижается на 4Dq относительно уровня энергии *d*-орбиталей в сферическом поле.

В тетраэдрическом поле лигандов (симметрия T_d), d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$ орбитали располагаются вдоль осей координат на биссектрисах углов между направлениями на лиганды и образуют двукратно вырожденный более низкий по энергии уровень, так как электроны, на них расположенные, испытывают меньшее отталкивание со стороны отрицательных зарядов лигандов, чем электроны, находящиеся на d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} - орбиталях, вытягивающихся в направлении на лиганды (рис. 9). Эти орбитали образуют трехкратно вырожденный более высокий по энергии уровень. Согласно теории групп, двукратно вырожденный набор орбиталей в группе T_d обозначается *e*, а трехкратно вырожденный t_2.



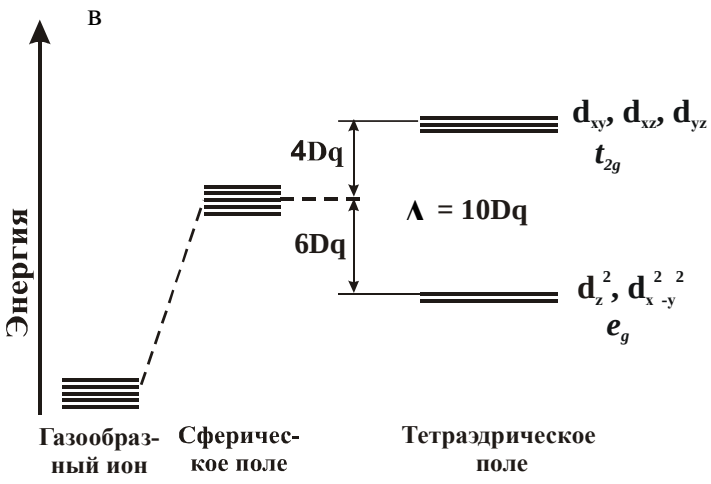


Рис. 9 а, б Орбитали $d_{x^2-y^2}$ (а) и d_{xy} (б) в тетраэдрическом поле лигандов.
в. Схема расщепления *d*-орбиталей железа на два энергетических уровня тетраэдрическим полем лигандов. [Урусов, 1987]

Выигрыш в энергии, получаемый за счет заполнения нижележащих *d*-орбиталей называется энергией стабилизации кристаллическим полем. Распределение электронов по *d*-орбиталям связано с действием двух противоположных факторов. Согласно правилу Гунда, в атоме наблюдается максимальное число электронов с параллельными спинами. С другой стороны, электроны стремятся занять *d*-орбитали с наименьшей энергией. В слабых кристаллических полях, где энергия расщепления мала, выполняется правило Гунда и заполняются все *d*-орбитали (высокоспиновое состояние Fe). В сильных кристаллических полях с большим значением энергии расщепления электроны заселяют более выгодные нижние орбитали, спаривая свои спины (низкоспиновое состояние Fe).

§ 5 МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРОМЕТРЫ
(аппаратура для мессбауэровских исследований)

Мессбауэровские или гамма-резонансные спектры снимаются на специальных установках, называемых гамма-резонансными спектрометрами. В аппаратуре, используемой для ядерной гамма-резонансной спектроскопии, необходимо наличие источника, поглотителя и детектора гамма-лучей (рис.10).

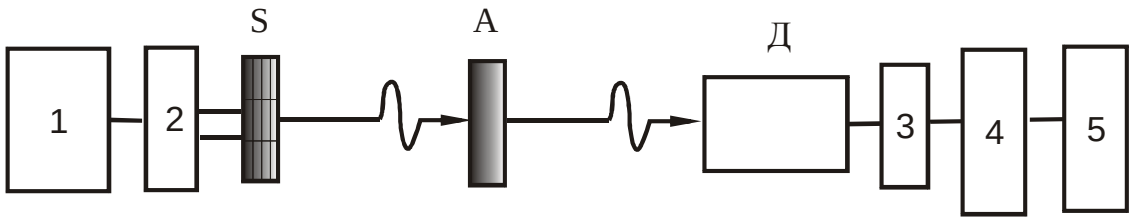


Рис. 10 Схема спектрометра ЯГР:
1-генератор, 2 – вибратор, S – источник, А – поглотитель, Д – детектор, 3 – усилитель, 4 – дискриминатор, 5 – многоканальный анализатор импульсов.

Ядра исследуемого изотопа в источнике и поглотителе могут находиться в разном химическом окружении и их энергетические уровни могут смешаться и расщепляться благодаря различным электронно-ядерным взаимодействиям, в результате чего условие резонанса нарушается. Для его наблюдения необходимо изменить энергию γ-излучения. Это достигается при использовании линейного эффекта Допплера, позволяющего вводить контролируемые изменения в энергию γ-квантов. Вследствие эффекта Допплера энергия электромагнитного излучения изменяется при движении источника относительно поглотителя. При движении источника в сторону поглотителя энергия γ-кванта увеличивается, а при движении от поглотителя - уменьшается. Для разрушения резонанса достаточно ничтожных скоростей (доли мм/с для Fe^{57}, Sn^{119}).

Мессбауэровский спектр, представляет собой зависимость интенсивности γ-излучения, прошедшего через поглотитель, от скорости движения источника относительно поглотителя (рис. 11).

Если ядра исследуемого изотопа в источнике и поглотителе находятся в одинаковых условиях, то линии излучения и поглощения полностью перекрываются и максимальное резонансное поглощение наблюдается при нулевой скорости движении.

При разном окружении ядра изотопа в источнике и поглотителе линии смешаются друг относительно друга на величину, определяемую эффектом Допплера, и резонанс наблюдается при отличной от нуля скорости движения.

Движение источника создается блоком движения, состоящим из электродинамического вибратора и генератора переменных колебаний (рис. 10). Различают два типа спектрометров: с постоянной скоростью и постоянным ускорением. Так как в режиме с постоянным ускорением источник в течение нескольких часов экспозиции должен многократно (6-10 раз в секунду) проходить непрерывный набор скоростей (от 0 до 10 мм/с), необходимо, чтобы вибратор обеспечивал большую стабильность движения.

Источник, жестко укрепленный в вибраторе, приводится в движение сигналом генератора. Коллимированный пучок γ-квантов, прошедших через поглотитель, регистрируется детектором. В качестве детектора используют пропорциональный и сцинтилляционный счетчики или полупроводниковые детекторы излучения. Сцинтилляционные счетчики состоят из кристаллов йодистого натрия, активированного таллием, и фотоэлектронного умножителя. При регистрации γ-кванта в детекторе излучения происходит формирование электрического импульса с амплитудой, пропорциональной энергии γ-кванта. Электрические импульсы после усиления в усилителе 3 подаются на дискриминатор 4, пропускающий лишь те импульсы, которые соответствуют исследуемой области энергии, в частности энергии мессбауэровских γ-квантов. Импульсы γ-квантов регистрируются многоканальным анализатором импульсов 5. На другой вход многоканального анализатора поступают внешние сигналы с задающего генератора 1, последовательно отпирающие и запирающие каналы анализатора, причем скорость движения источника изменяется синхронно с переключением каналов. Вибратор при движении с переменной скоростью за один цикл проходит весь интервал необходимых скоростей, и информация о счете электрических импульсов с детектора при разных мгновенных значениях скорости непрерывно поступает в разные каналы анализатора. В течение периода, когда канал открыт, импульсы с детектора прибавляются к уже накопленным ранее. Каждый номер канала соответствует одному определенному интервалу фаз движения. Таким образом, устанавливается однозначная связь между номером канала и величиной скорости. Мессбауэровский спектр, представляющий собой зависимость числа электрических импульсов γ-квантов, прошедших через поглотитель, от номера канала анализатора, записывается на ЭВМ для математической обработки.

§ 6 ПАРАМЕТРЫ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ
ВЕЛИЧИНА ЭФФЕКТА

Интенсивность спектральной линии, ее положение относительно шкалы скоростей и сверхтонкая структура дают представление о химических и структурных особенностях изучаемого минерала. Величина эффекта определяется из выражения:

$E(\%) = N(\infty)-N(V)/ N(\infty)$, где

N(V) - число γ- квантов, прошедших через поглотитель при некоторой скорости V; N (∞) - число γ-квантов в отсутствие резонанса. Эта величина позволяет судить о количестве резонирующих ядер (плотность по изотопу) в поглотителе.

ИЗОМЕРНЫЙ СДВИГ

Если ядра исследуемого изотопа в источнике и поглотителе находятся в разных химических условиях (например, различна валентность), то энергия кулоновского электростатического взаимодействия ядра с электронным зарядом собственных *s*-электронов будет различна. В результате электронно-ядерных взаимодействий в источнике и поглотителе возникает разность в энергиях ядерных переходов, которая представляет собой химический или изомерный сдвиг энергетического ядерного уровня (рис. 11). Условия резонанса нарушаются. Экспериментально химический сдвиг определяется скоростью движения источника относительно поглотителя, необходимой для восстановления резонанса. Он обозначается δ и имеет размерность мм/с. В мессбауэровских исследованиях обычно указывается, относительно какого источника приводится химический сдвиг. Малые различия в энергиях γ-лучей, возникающие вследствие электронно-ядерных взаимодействий, можно определить, например для Fe^{57} (энергия γ-квантов 14, 4 кэВ) с точностью 10^{-10}эВ.

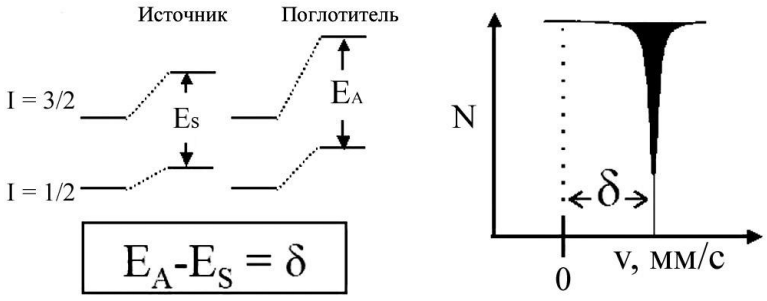


Рис. 11 Изомерный сдвиг:
N – скорость счета γ-квантов, v - скорость движения источника относительно поглотителя, δ – изомерный сдвиг, I – спин ядра.

Изомерный химический сдвиг резонансной линии возникает при разной плотности электронных облаков излучающего и поглощающего атомов и определяется выражением:

$$\delta = (4/5)\pi Ze^2R^2(\Delta R/R)\{|\psi_п(0)|^2 - |\psi_и(0)|^2\}, \quad (1)$$

ядерный множитель — атомный множитель

где ΔR - разность радиусов ядер в возбужденном и основном состоянии, $\{|\psi_п(0)|^2$ и $|\psi_и(0)|^2$ - электронная плотность на ядрах поглотителя и источника соответственно, Z - заряд ядра, e - заряд электрона.

Первый множитель содержит только ядерные параметры, в частности разность между радиусом изомерного (возбужденного) состояния и радиусом основного состояния. Поэтому и сдвиг энергетического ядерного уровня называется изомерным. Второй множитель содержит плотность электронного заряда на ядре и является атомным или химическим параметром. Разность плотностей электронных облаков на ядре в поглотителе и источнике определяется в основном вкладом *s* - электронов, так как только они имеют конечную вероятность нахождения в области ядра.

Установлено, что $\Delta R/R$ для Fe^{57} отрицательная величина, т.е. радиус возбужденного ядра меньше радиуса ядра в основном состоянии. Поэтому увеличение плотности *s*-электронов на ядре Fe^{57} в поглотителе ведет к уменьшению изомерного сдвига. Электронные конфигурации ионов Fe^{2+} ($ls^22s^22p^63s^23p^63d^6$) и Fe^{3+}($Is^22s^22p^63s^23p^63d^5$) отличаются друг от друга одним *d*-электроном, который не вносит существенного вклада в электронную плотность на ядре. Однако, были обнаружены сильные различия в изомерных сдвигах для солей двух- и трехвалентного железа. Различия эти возникают за счет 3*s*- электронов, которые проводят часть времени в области, более отдаленной от ядра, чем 3*d*-электроны. Добавление шестого *d*-электрона оказывает экранирующее влияние на 3*s*-электроны, уменьшает кулоновский потенциал, притягивающий 3*s*-электроны к ядру, уменьшая плотность их заряда на ядре, что ведет к увеличению изомерного сдвига. Удаление одного *d*-электрона при переходе от Fe^{2+} к Fe^{3+} приводит к увеличению 3*s*-электронной плотности на ядре и вызывает заметное уменьшение изомерного сдвига. В высокоспиновых соединениях железа изомерные сдвиги для Fe^{2+} и Fe^{3+} относительно металлического железа составляют 1.0 - 1.3 мм/с и 0.25 - 0.50 мм/с соответственно. Такое различие в величине изомерного сдвига может быть использовано для установления валентности элемента в химических соединениях.

Все вышесказанное относится к ионным соединениям, в которых электронное строение железа подобно строению свободного иона. В соединениях с ионно - ковалентной связью следует учитывать вклад в образование связи *s*-, *p*- и *d*-электронов, увеличение их плотности. Как уже отмечалось, увеличение плотности *d*-электронов уменьшает плотность электрического заряда на ядре и увеличивает изомерный сдвиг. Однако, при образовании ковалентной связи увеличивается плотность валентных 4s-электронов на ядре, причем их действие больше и противоположно по направлению, чем результат от увеличения плотности *d*-электронов. Вклад *p*-электронов незначителен. Поэтому в большинстве исследованных соединений как двух-, так и трехвалентного железа изомерный сдвиг уменьшается с увеличением степени ковалентности химической связи. Таким образом, в пределах одного валентного состояния железа небольшие изменения изомерного сдвига позволяют судить о степени ионности - ковалентности химической связи.

Величина изомерного сдвига также зависит от электроотрицательности окружающих железо ионов. Увеличение электроотрицательности окружающих ионов и увеличение ионности связи в высокоспиновых соединениях железа приводит к уменьшению *s*-электронной плотности за счет притягивания *s*-электронов лигандами. Следствием этого является увеличение изомерного сдвига (в пределах одного валентного состояния).

Кислородные, силикатные и часть сульфидных минералов относятся к высокоспиновым ионным или ионно-ковалентным соединениям, для которых характерны слабые кристаллические поля. В сильных кристаллических полях образуются низкоспиновые (спинспаренные) комплексы железа с ковалентной химической связью, характерные для многих сульфидных минералов. *d*-электроны и в Fe^{2+}, и в Fe^{3+} заселяют в этих комплексах более низкие по энергии d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} - орбитали. При образовании ковалентной связи эти электроны переходят на вакантные орбитали лигандов, например, *d*-орбитали серы. Это приводит к понижению *d* - электронной плотности на ядре железа, уменьшению экранирования *s* - электронов и уменьшению изомерного сдвига. В результате низкоспиновые соединения железа характеризуются близостью значений изомерного сдвига для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}, перекрывающимися со значениями изомерного сдвига трехвалентного железа в высокоспиновых соединениях. На рисунке 12 показаны области изомерных сдвигов Fe^{57} в зависимости от координации, валентности и спинового состояния атомов железа. Увеличение электроотрицательности лигандов в низкоспиновых соединениях приводит

к дальнейшему уменьшению изомерного сдвига, так как увеличивается притяжение 3*d*-электронов железа к лигандам и возрастает s-электронная плотность на ядре.

Величина изомерного сдвига позволяет судить о координационном числе атомов железа. Химические сдвиги для Fe^{2+} и Fe^{3+} проявляют заметную тенденцию к уменьшению с понижением координационного числа (рис. 12). Это связано с возрастанием в тетраэдрических комплексах ковалентности связи с увеличением 4*s*-электронной плотности в области ядра железа. Особенно ощутима разница в изомерных сдвигах для двухвалентных соединений железа. Для соединений трехвалентного железа результат менее однозначный. Изомерный сдвиг Fe^{3+} в тетраэдре ~0,13 - 0,30 мм/с, а в октаэдре ~0,25 - 0,50 мм/с.

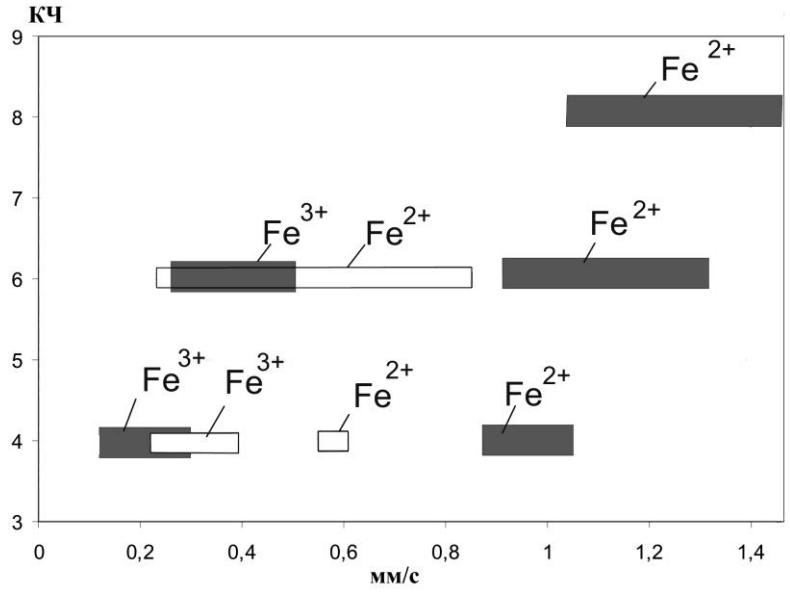


Рис. 12 Изомерные сдвиги Fe в зависимости от валентности, спинового состояния и координации атомов. Серым цветом обозначены области значений изомерных сдвигов ионов Fe в высокоспиновом состоянии, белым – в низкоспиновом. (Диаграмма построена по значениям изомерных сдвигов, приведенных а табл.2 и с использованием данных [MacCammon, 1999])

Радиус ядра изомера Sn_m^{119} (возбужденного ядра) больше радиуса ядра в основном состоянии Sn^{119} и отношение $\Delta R/R$ имеет положительное значение, то есть изомерный сдвиг увеличивается с возрастанием плотности *s*-электронов (см. формулу изомерного сдвига на стр. 72). Атом олова имеет следующее строение внешних электронных оболочек: $4d^{10}5s^25p^2$. Имея два внешних неспаренных p-электрона, олово может быть двухвалентным. В соединениях двухвалентного олова сохраняется плотность 5*s*-электронов и изомерные сдвиги существенно больше, чем для соединений четырехвалентного олова. В кристаллах серого олова один из спаренных 5*s*-электронов переходит в незанятое 5*p*-состояние с последующей sp^3 гибридизацией - образованием

смеси из одной *s*- и трех *p*-орбиталей, направленных к вершинам тетраэдра. В результате уменьшается плотность *s*-электронного заряда на ядре и понижается изомерный сдвиг. Одновременно с понижением δ при переходе от SnF_4 (наиболее ионного соединения) к серому олову уменьшается степень ионности связи. Переход от серого олова к солям четырехвалентного олова сопровождается возрастанием ионности связи и дальнейшим уменьшением s-электронной плотности (конфигурация внешних электронов в SnF_4: $4d^{10}$). Изомерные сдвиги имеют еще более низкие значения. Для SnF_4 - наиболее ионного соединения четырехвалентного олова - δ становится отрицательным (относительно SnO_2). Таким образом, химические сдвиги для двух- и четырехвалентного олова лежат в различных областях скоростной шкалы. Для соединений четырехвалентного олова установлена прямая зависимость между уменьшением изомерного сдвига и ростом электроотрицательности лигандов. Изомерные сдвиги четырехвалентного олова с координационным числом 6 лежат в интервале 0,5 - 1,3 мм/с (относительно SnO_2), а с координационным числом 4 - в интервале 0,9 - 1,9 мм/с. Поэтому значение химического сдвига меньше 0,9 мм/с свидетельствует о координационном числе 6.

КВАДРУПОЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ

Определение изомерного сдвига - сдвига ядерного уровня, возникающего в результате взаимодействия ядра с электронным зарядом, сделано в предположении, что ядро имеет сферическую форму, а плотность его заряда постоянна. Мерой отклонения распределения заряда внутри ядра, его формы от сферической симметрии является электрический квадрупольный момент Q. Сплющенное (плоское) ядро имеет отрицательный квадрупольный момент, а вытянутое - положительный. Ядра, спин которых равен 0 или 1/2, сферически симметричны и их квадрупольный момент равен 0. Например, ядра Fe^{57} и Sn^{119} в основном состоянии со спином I = 1/2 не имеют квадрупольного момента (Q = 0) (см. рис. 2). Квадрупольный момент ядра Fe^{57} в возбужденном состоянии со спином I = 3/2 равен 0, $29*10^{-28}м^2$.

С другой стороны, если резонансный атом находится в не строго кубическом окружении лигандов, то вокруг ядра возникает градиент электрического поля (ГЭП) *q*, который является мерой отклонения электронного окружения ядра от кубической симметрии. Взаимодействие квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля на ядре приводит к расщеплению ядерного уровня, т.е. снятию вырождения по энергии.

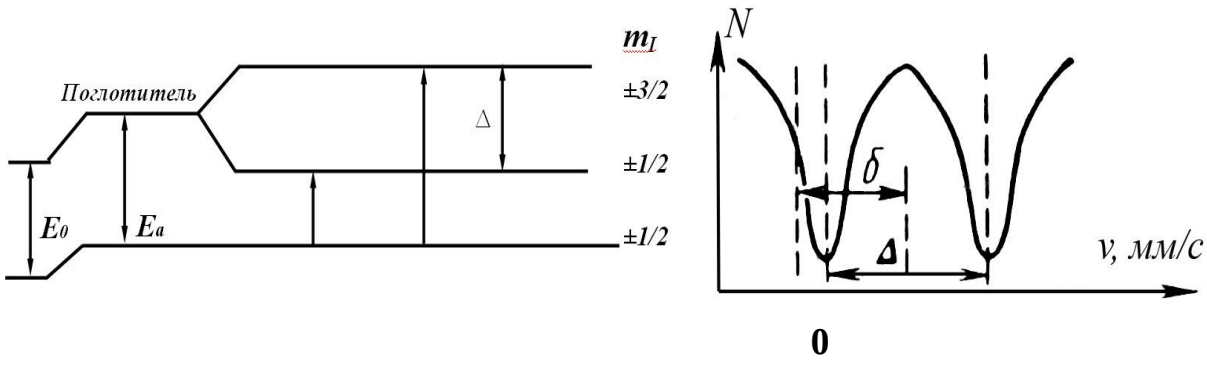


Рис. 13 Квадрупольное расщепление:
N – скорость счета γ-квантов, v - скорость движения источника относительно поглотителя, δ– изомерный сдвиг, Δ - квадрупольное расщепление.

Возбужденный ядерный уровень Fe^{57} и Sn_m^{119} с I = 3/2 под действием неоднородного электрического поля расщепляется на два энергетических подуровня (рис. 13), магнитные квантовые числа которых равны $m_I = \pm 1/2$ и $m_I = \pm 3/2$. Переходы ядра из основного состояния на два подуровня возбужденного состояния приводят к появлению в мессбауэровском спектре двух резонансных линий. Квадрупольное расщепление Δ определяется по расстоянию между их центрами тяжести. В общем случае эти линии имеют равную интенсивность. Иногда вследствие анизотропии резонансного поглощения γ-квантов в различных направлениях в некубическом монокристалле в спектрах поликристаллических образцов проявляется различие в интенсивности линий квадрупольного расщепления. Это явление называется эффектом Гольданского -Карягина.

Градиент электрического поля на ядре создают в основном собственные электроны резонирующего атома и атомы первой координационной сферы. ГЭП, вызванный частично заполненными несферическими оболочками атома, в большинстве случаев превышает ГЭП от внешних зарядов. У иона трехвалентного железа ($3d^5$) внешняя 3*d*- оболочка заполнена наполовину пятью электронами, в высокоспиновом состоянии (в слабых кристаллических полях) спины этих электронов, согласно правилу Гунда, направлены в одну сторону, что создает сферически симметричное распределение заряда. Такое распределение не дает вклада в градиент электрического поля, и квадрупольное расщепление наблюдаться не будет. Небольшие квадрупольные расщепления, наблюдаемые в минералах с ионным характером связи Fe^{3+} с его лигандами, например, в силикатах, вызваны градиентом электрического поля, создаваемым зарядами окружающих ионов. В большинстве природных минералов резонансный атом находится не в строго кубическом окружении. Отклонение поля лигандов от кубической симметрии вызывает поляризацию сферического *d*-

электронного облака иона Fe^{3+} окружающими ионами, что приводит к небольшим квадрупольным расщеплениям (0 – 1,5 мм/с), возрастающим с увеличением искажения полиэдров.

Ион Fe^{2+} ($3d^6$) в высокоспиновом состоянии имеет наполовину заполненную сферически симметричную электронную оболочку и шестой *d*-электрон, спин которого располагается антипараллельно пяти другим. Этот шестой *d*-электрон вносит основной вклад в величину градиента электрического поля. При наиболее распространенном в минералах октаэдрическом окружении Fe^{2+} отрицательно заряженными ионами d_z^2 и d_x^2-$_y^2$ -орбитали железа, вытянутые вдоль осей координат по направлениям к лигандам, энергетически менее выгодны, чем d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} - орбитали, расположенные между осями координат (см. рис. 8). Эти три орбитали вырождены и статистически одинаково заселены шестым *d*-электроном. Такое равномерное распределение имеет кубическую симметрию и не создает ГЭП. Если октаэдрическое окружение искажается, и кубическая симметрия O_h понижается до D_{4h} (поле аксиальной симметрии), и далее до D_{2h} (ромбическое поле), то снимается трехкратное вырождение d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} орбиталей, заселенность *d*-электроном нижнего энергетического уровня относительно увеличивается. Возникающее при этом распределение заряда, отличное от сферического, создает ГЭП, превышающий ГЭП от кристаллического поля внешних зарядов, и сильное квадрупольное расщепление. Этот вклад в общий градиент электрического поля от кристаллического поля лигандов противоположен по знаку вкладу от собственных электронов железа. Поэтому наибольшее квадрупольное расщепление наблюдается в слабых кристаллических полях. Квадрупольные расщепления для Fe^{2+} при комнатной температуре лежат в пределах 1,5 - 3,5 мм/с (рис. 14). Для Fe^{2+} квадрупольное расщепление сильно зависит от температуры, что связано со степенью заселенности *d*-орбиталей, меняющейся с температурой. При высоких температурах d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} - орбитали

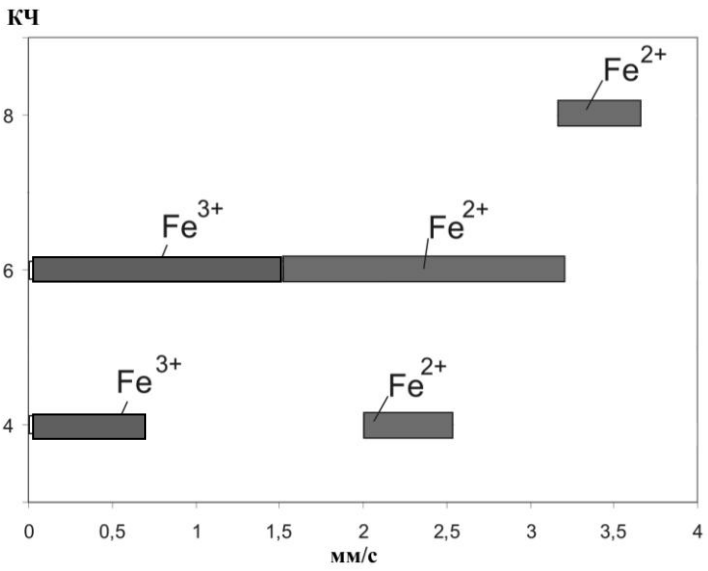


Рис. 14 Квадрупольные расщепления для Fe^{2+} и Fe^{3+} (Диаграмма построена по значениям изомерных сдвигов, приведенных а табл.2 и с использованием данных [MacCammon, 1999])

статистически одинаково заселены, даже в искаженных координационных многогранниках. Как и в случае, когда эти уровни вырождены, распределение заряда имеет кубическую симметрию и не создает градиента электрического поля. Для Fe^{3+} квадрупольное расщепление очень слабо зависит от температуры, так как его изменение связано только с тепловым расширением кристалла. На основе экспериментального материала установлена корреляция между степенью искажения координационного полиэдра и величиной квадрупольного расщепления. Однако, эта закономерность соблюдается не всегда, и сделать окончательный вывод о связи квадрупольного расщепления с искажением полиэдров можно лишь изучив его температурную зависимость.

В сильных кристаллических полях в низкоспиновых соединениях шесть спаренных электронов Fe^{2+} заселяют нижний энергетический t_{2g} уровень (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} - орбитали). Получается симметричная оболочка, не создающая градиента электрического поля. Отсутствующий электрон на t_{2g} уровне в низкоспиновых соединениях Fe^{3+} создает дырку, которая ведет себя аналогично шестому электрону двухвалентного железа в высокоспиновых соединениях, то есть создает большой градиент электрического поля, зависящий от температуры.

Трехвалентное железо в структурах многих минералов имеет координационное число 4. Расщепление e_2 и t_2 энергетических уровней тетраэдрическим полем мало (см. рис. 9). Из-за близости энергий *d*-орбиталей они заселены примерно в равной степени и квадрупольные расщепления понижены (0 – 0,7 мм/с) (рис. 14). В соединениях с квадратным окружением ионов Fe^{2+} величина расщепления *d*-орбиталей по энергетическим уровням велика. Однако, квадрупольное расщепление в спектрах этих соединений небольшое из-за значительного вклада в общий градиент электрического поля противоположного по знаку ГЭП от зарядов окружающих ионов.

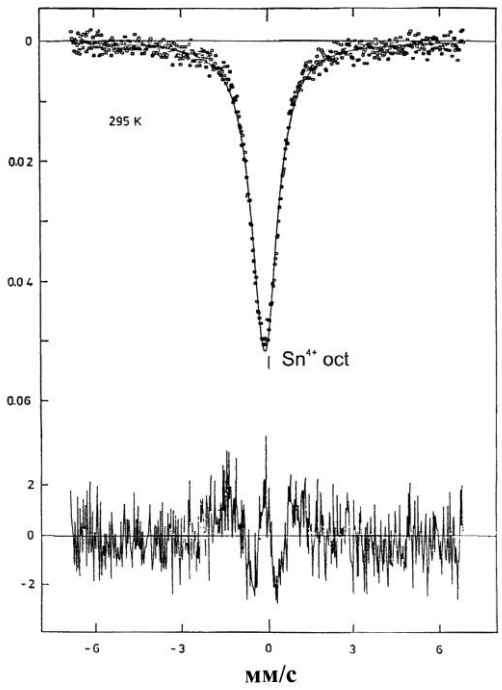


Рис.15 Мессбауэровский спектр оловосодержащего андрадита.

Мессбауэровские спектры Sn_m^{119} в соединениях с преимущественно ионной связью имеют одиночную линию. Квадрупольные расщепления наблюдаются в соединениях

двухвалентного олова с ковалентной связью. Градиент электрического поля в них создают направленные связи за счет *p* - электронов.

На рисунке 15 представлен мессбауэровский спектр Sn^{119} оловосодержащего андрадита $Ca_3(Fe^{3+}, Sn^{4+})_2Si_3O_{12}$. Ионы Sn^{4+} совместно с Fe^{3+} занимают октаэдрические позиции гранатовой структуры. Спектр представлен одиночной линией октаэдрического Sn^{4+}, несколько уширенной за счет неразрешенного квадрупольного расщепления.

МАГНИТНАЯ СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА

Любое электрически заряженное тело или частица при движении создают собственное электромагнитное поле, то есть магнетизм - это универсальное свойство любого вещества. Эффективное магнитное поле на ядре возникает в основном в результате взаимодействия ядра с электронами атома. Непосредственное взаимодействие *s*-электронов с ядрами называется контактным взаимодействием Ферми. Обменное взаимодействие *d*-электронов в частично заполненной магнитной 3*d*-оболочке с *s*-электронами внутренних оболочек приводит к возникновению различной плотности *s*-электронов на ядре со спинами, направленными в противоположные стороны. *s*-электрон со спином, направленным «вверх», притягивается неспаренными *d*-электронами, а *s*-электрон со спином, направленным «вниз» - отталкивается ими. В результате на ядре создается нескомпенсированная *s*-электронная плотность, создающая магнитное поле, взаимодействующее с ядром. В ионных соединениях железа величина эффективного магнитного поля пропорциональна числу неспаренных 3*d* - электронов. Величина магнитного поля понижается с увеличением степени ковалентности связи за счет частичной делокализации *d*-электронов на орбиталях

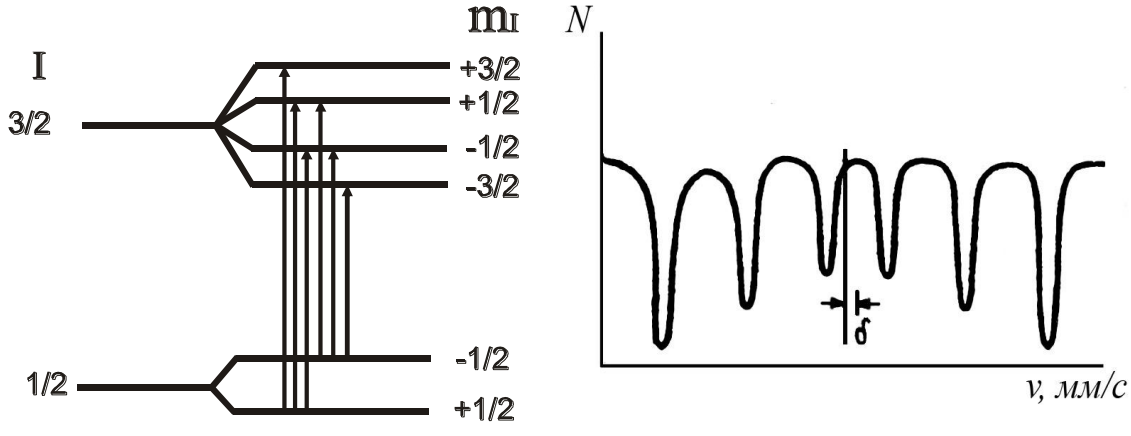


Рис. 16 Магнитное сверхтонкое расщепление основного и первого возбужденного ядерных уровней в Fe^{57}:
N – скорость счета γ-квантов, v - скорость движения источника относительно поглотителя, I –спин ядра, m_I – магнитное квантовое число.

лигандов.

Вклад в создание магнитного поля вносит также взаимодействие ядра с орбитальным магнитным моментом 3*d*-электронов, а также со спином атома. Ион Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии имеет наполовину заполненную 3*d*-оболочку с параллельными спинами. Орбитальный момент, связанный с наполовину заполненной 3*d*-оболочкой, равен нулю, и не создает магнитного поля. В случае двухвалентного железа появляется нескомпенсированный орбитальный момент, который создает дополнительное магнитное поле.

В результате взаимодействия дипольного магнитного момента ядра μ с магнитным полем на ядре H, создаваемым электронами собственного атома, происходит снятие (2I + 1) - кратного вырождения энергетических уровней ядра и дальнейшее расщепление их с образованием сверхтонкой магнитной структуры спектра (рис. 16). Магнитный момент состояний ядра, спин которых равен нулю, также тождественно равен нулю и для них сверхтонкой магнитной структуры наблюдаться не будет. Спины основного состояния изотопов Fe^{57} и Sn^{119} равны 1/2, а возбужденного 3/2, поэтому основной уровень расщепляется на два подуровня с магнитными квантовыми числами $m_I = +1/2$ и $m_I = -1/2$, а возбужденный на четыре ($m_I = +3/2$, $m_I = +1/2$, $m_I = -1/2$, $m_I = -3/2$). Переходы ядра происходят между двумя ядерными уровнями, каждый из которых имеет сверхтонкую магнитную структуру, то есть между магнитными подуровнями основного состояния и некоторым магнитным подуровнем возбужденного состояния ядра. Из восьми переходов, возможных между магнитными энергетическими подуровнями, правилами отбора разрешены только шесть ($\Delta m_I = 0, \pm 1$). Это приводит к появлению в спектре шести полос сверхтонкой магнитной структуры. Переходы между магнитными подуровнями имеют различную вероятность. В результате этого линии сверхтонкой магнитной структуры различаются по интенсивности. Линии магнитной структуры расположены симметрично относительно центра спектра и в поликристаллическом образце имеют отношение интенсивностей 3:2:1:1:2:3.

Сверхтонкая магнитная структура мессбауэровского спектра характерна для магнитоупорядоченных веществ, т.е. веществ, у которых ниже определенной температуры существует упорядоченная ориентация магнитных моментов атомов. К ним относятся ферромагнетики, например, металлическое железо, гематит ($\alpha - Fe_2O_3$): антиферромагнетики, например FeO; ферримагнетики, например магнетит, пирротин, ортоферриты $RFeO_3$ где R - ион редкоземельного элемента. В тех случаях, когда атомы,

обладающие магнитными моментами, разъединены магнитно нейтральными атомами, например анионами кислорода в магнитных окислах, обменное взаимодействие, приводящее к упорядочению магнитных моментов атомов, происходит через электроны немагнитных атомов. При некоторой температуре, называемой для ферромагнитных кристаллов температурой или точкой Кюри T_C, а для антиферромагнетиков температурой Нееля T_N, упорядочение магнитных моментов полностью исчезает, вещество переходит в парамагнитное состояние. В этих точках энергия обменного взаимодействия становится равной средней энергии теплового движения атомов, то есть последняя достигает величины, достаточной для разрушения упорядоченности магнитных моментов. В мессбауэровских спектрах, снятых при температурах выше этих значений, магнитное сверхтонкое расщепление не наблюдается.

Магнитные моменты основных состояний стабильных изотопов известны из опытов по парамагнитному резонансу. Зная величину магнитного момента основного состояния ядра и измеряя мессбауэровскую сверхтонкую структуру, можно определить как магнитный момент возбужденного состояния, так и эффективное магнитное поле на ядре $H_{эф}$. Каждый минерал железа (магнетит, гематит, лимонит, пирит и т.д.) обладает характерным для него эффективным магнитным полем на ядре Fe^{57} , что может быть использовано для идентификации минералов в смеси. Если происходит одновременное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие ядра с собственными электронами, то четыре магнитных подуровня возбужденного энергетического уровня ядра с I = 3/2 смещаются квадрупольным взаимодействием по сравнению с расположением их в однородном электрическом поле. Это проявляется в неравномерном расположении шести линий в мессбауэровском спектре (рис. 17).

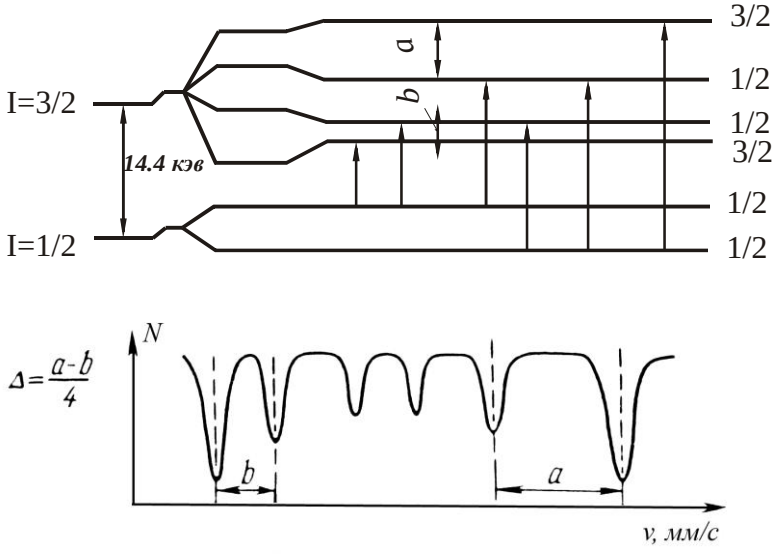


Рис. 17 Магнитное сверхтонкое расщепление возбужденного уровня с I=3/2 при одновременном действии магнитного и неоднородного электрического полей, когда ось симметрии ГЭП параллельна направлению магнитного поля.

ШИРИНА РЕЗОНАНСНОЙ ЛИНИИ

Ширина гамма-резонансной линии Г измеряется на половине ее высоты и, как все описанные параметры, имеет размерность скорости (мм/с). При отсутствии уширения ее величина складывается из ширины линий источника и поглотителя, то есть соответствует удвоенной естественной ширине линии. Для Fe^{57} ширина резонансной линии, обусловленная только временем жизни возбужденного уровня, составляет 0,19 мм/с. Аппаратурная ширина линии, получающаяся на мессбауэровском спектрометре, всегда шире естественной. Уширение вызывается конечной толщиной поглотителя, нестабильностью электродинамического устройства, обеспечивающего движение. В лучших мессбауэровских спектрометрах аппаратурная ширина линии Fe^{57} составляет 0,22 - 0,24 мм/с. Для олова Sn^{119} = 0,62мм/с.

Неаппаратурное уширение мессбауэровской линии вызывается сверхтонким расщеплением ядерных уровней и несет информацию о неоднородности химического окружения мессбауэровского атома в структуре минерала, приводящем к уширению за счет наложения близких линий с разным химическим сдвигом; о различных искажениях координационных полиэдров, вызывающих неразрешенные квадрупольные взаимодействия; о магнитном взаимодействии, величина которого меньше естественной ширины линии и поэтому спектр со сверхтонкой магнитной структурой не разрешается. Эта информация может быть эффективно использована при анализе локальной структуры сложных кристаллов и некристаллических объектов, когда дифракционные методы дают сведения только об усредненной структуре [Русаков, 2000].

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ I ЧАСТИ II

1. Что такое энергия отдачи?
2. В чем заключается суть открытия Мессбауэра?
3. Рассмотреть ядерные переходы на примере Fe^{57} и Sn^{119}.
4. Что такое изомерный сдвиг ядерного уровня?

5. Объяснить влияние на величину изомерного сдвига валентности атома, его КЧ, электроотрицательности, степени ионности-ковалентности связи в кристалле.
6. Что такое квадрупольное расщепление ядерного уровня? Как оно проявляется в спектре?
7. Как выглядит мессбауэровский спектр при наличии сверхтонкого магнитного расщепления ядерных уровней?

ГЛАВА II
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ СИЛИКАТОВ - ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

Мессбауэровские спектры позволяют судить о реальной структуре минералов, зависящей от их состава и условий образования. Величины квадрупольных расщеплений в кристаллографически неэквивалентных позициях структуры минерала будут различны в результате действия градиентов электрического поля, создаваемых зарядовым распределением ионов ближайшего окружения. По площади дублета соответствующего квадрупольного расщепления можно определить содержание изучаемого элемента в той или иной позиции структуры. Для многих породообразующих минералов характерен широкий изоморфизм железа и магния. С помощью мессбауэровской спектроскопии можно изучать количественное распределение элементов по позициям структуры.

ГРАНАТЫ

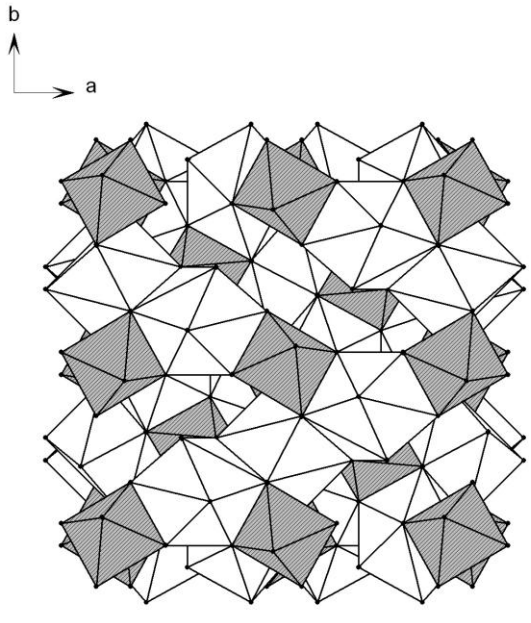


Рис. 18 Структура граната
X – позиция
Y – позиция

Структура гранатов с общей формулой $X_3Y_2(SiO_4)_3$ состоит из соприкасающихся по общим ребрам искаженных кубов - додекаэдров (X - позиция), октаэдров (Y - позиция) и кремнекислородных тетраэдров (Z - позиция) (рис. 18). Существует большое число гранатов различного химического состава, двухвалентные ионы в которых располагаются в искаженных кубах, а трехвалентные - в октаэдрах. Fe^{2+} в кристаллографических позициях с координационным числом 8 в зависимости от состава граната и химического окружения позиции характеризуется квадрупольным

дублетом с изомерным сдвигом δ[3] = 1,24 - 1,45 мм/с и квадрупольным расщеплением при комнатной температуре Δ = 3,10 - 3,50 мм/с (табл. 2). На рисунке 19 представлен спектр альмандина $Fe_3^{2+}Al_2$ $[SiO_4]_3$ с двухвалентным железом в полиэдрах X с координационным числом 8 [Geiger, Feenstra, 1997] .

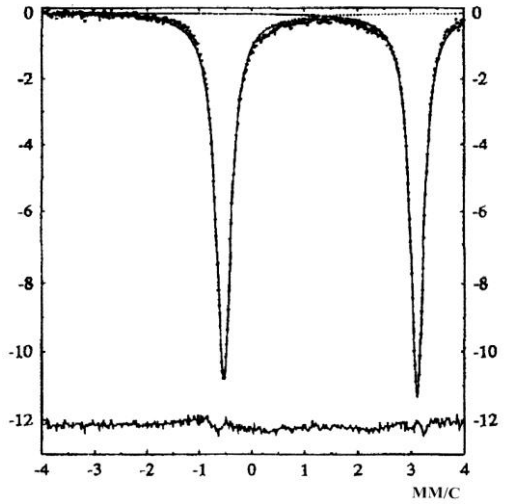


Рис. 19 Мессбауэровский спектр альмандина (Fe^{57}) [Geiger, Feenstra, 1997]

Изомерные сдвиги Fe^{3+} в октаэдрических позициях лежат в пределах 0,35 - 0,42 мм/с (табл. 2). Спектр андрадита $Ca_3Fe_2^{3+}[SiO_4]_3$ с Fe^{3+} в октаэдрах Y показан на рисунке 20 а [Schwartz et al., 1980]. В Ti – андрадите (меланите) содержание Ti^{4+} в октаэдрах (до 11,5%) компенсируется вхождением Fe^{3+} в кремнекислородные тетраэдры. Мессбауэровские параметры тетраэдрического трехвалентного железа в меланите: δ = 0,18 мм/с, Δ = 1,40 мм/с, заметно отличаются от параметров октаэдрического Fe^{3+} (рис. 20 б). Титановые

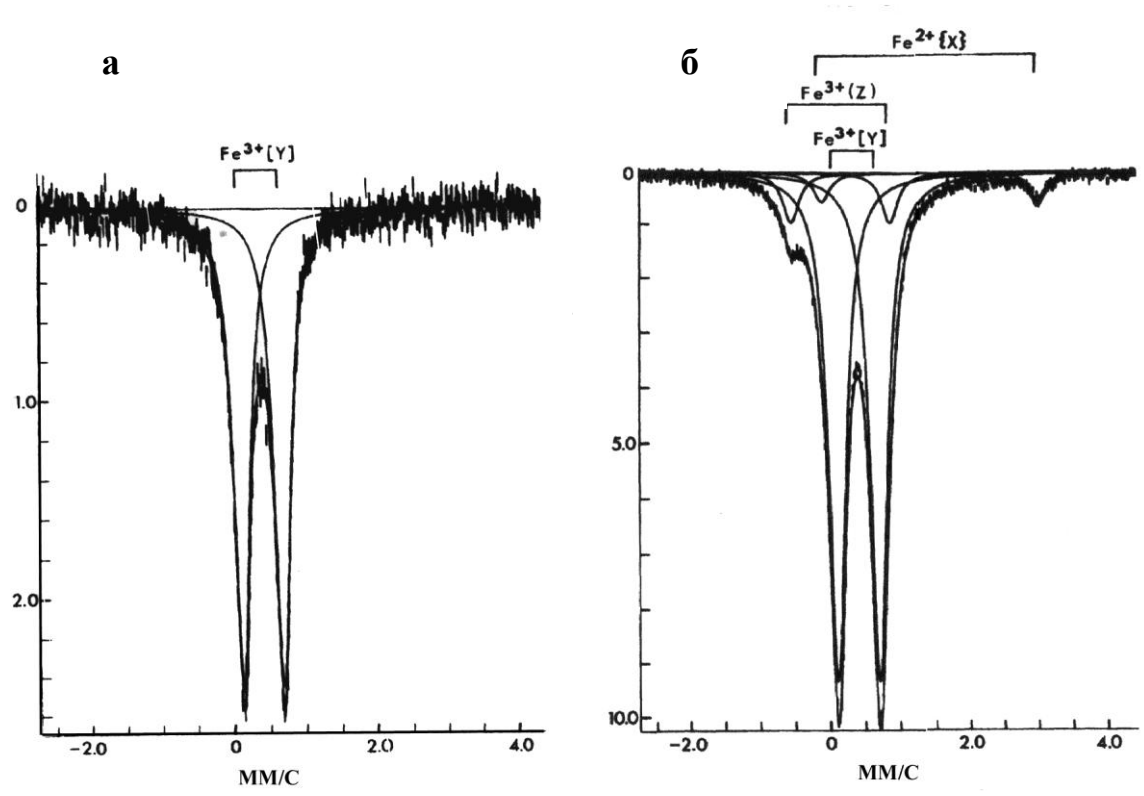


Рис. 20 Мессбауэровские спектры (Fe^{57}) а) андрадита, б) меланита [Schwartz et al., 1980]

[3] Изомерные сдвиги здесь и далее даны относительно металлического железа

гранаты содержат также некоторое количество Fe^{2+} в восьмивершинниках (δ = 1,46 мм/с, Δ = 3,10 мм/с) (табл. 2). По площади дублета S(%) в таблице 2 можно судить об относительном содержании ионов железа в разных позициях структуры.

ОЛИВИНЫ

Оливин $X_2[SiO_4]$ (X = Mg, Fe, Ni, Co, Mn) обладает структурой, состоящей из зигзагообразных цепей равного количества октаэдров двух типов M1 и M2, разделенных кремнекислородными тетраэдрами (рис. 21).

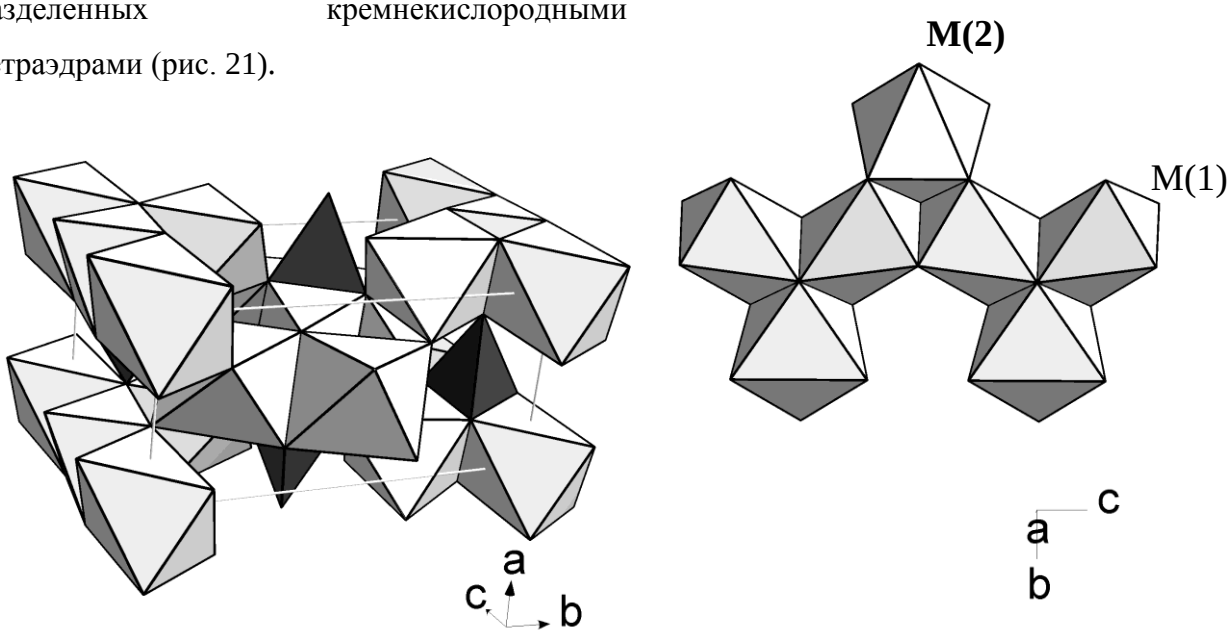


Рис. 21 Структура оливина

Наиболее распространенная серия оливинов представлена рядом форстерит $Mg_2(SiO_4)$ - фаялит $Fe_2(SiO_4)$. Железо в фаялите занимает обе октаэдрические позиции. В спектре дублеты, относящиеся к Fe^{2+} в позициях M1 и M2, при комнатной температуре визуально не разрешены: δ = 1,13 мм/с, Δ = 2.75 мм/с (табл. 2, рис. 22). Разрешение может быть получено при повышении температуры эксперимента, так как квадрупольное расщепление уменьшается с повышением температуры, но в разной степени для разных позиций, что приводит к расщеплению низкоскоростного пика (табл. 2). В тех случаях, когда дублеты Fe^{2+} в разных позициях различаются, по их площадям можно судить об относительном содержании железа в одной или другой позициях. Исследования показали, что железо в оливинах

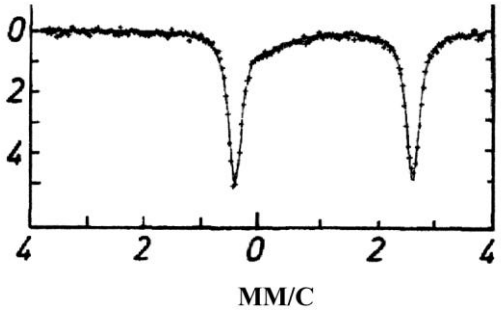


Рис. 22 Мессбауэровский спектр форстерита [Kan et al., 1985]

вулканического происхождения отдает предпочтение октаэдрам M2, а низкотемпературного генезиса – M1. Последнее связано с присутствием некоторого количества Fe^{3+}.

ПИРОКСЕНЫ

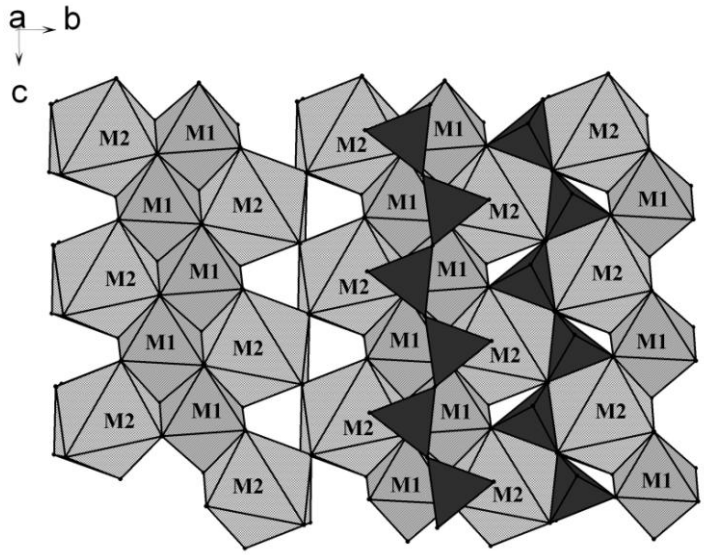


Рис. 23 Структура диопсида

Основу структуры пироксенов $XY[Si_2O_6]$ составляют цепи SiO_4 - тетраэдров, вытянутые вдоль ромбической или моноклинной оси *c*. С ними связаны цепи правильных M1 октаэдров, к которым примыкает по общим ребрам равное количество сильно искаженных октаэдров M2 (рис. 23).

В различных пироксенах ион, входящий в позицию M2, может иметь координационное число б, 7 или 8. Структура относится к ромбической сингонии, когда октаэдры M2 заняты Mg или Fe^{2+}, и к моноклинной сингонии, когда в эти позиции входят Na или Ca. Ортопироксены имеют составы, близкие к серии энстатит $Mg_2[Si_2O_6]$ - ортоферросилит $Fe_2^{2+}[Si_2O_6]$. Спектр ортоферросилита характеризуется двумя квадрупольными дублетами Fe^{2+} (табл. 2). На основании данных рентгеноструктурного анализа и симметрии позиции дублет с большим квадрупольным расщеплением (δ = 1,18 мм/с, Δ = 2,49 мм/с) отнесен к Fe^{2+} в правильном M1 октаэдре, а дублет с меньшим Δ (δ - 1,13мм/с, Δ = 1,91 мм/с) - к Fe^{2+} в сильно искаженной M2 - позиции. На рисунке 24 представлен спектр ортопироксена состава $(Mg_{0.9}Fe_{0.1})_2[Si_2O_6]$. Его параметры и распределение Fe^{2+} по M1 и M2 позициям приведены в таблице 2.

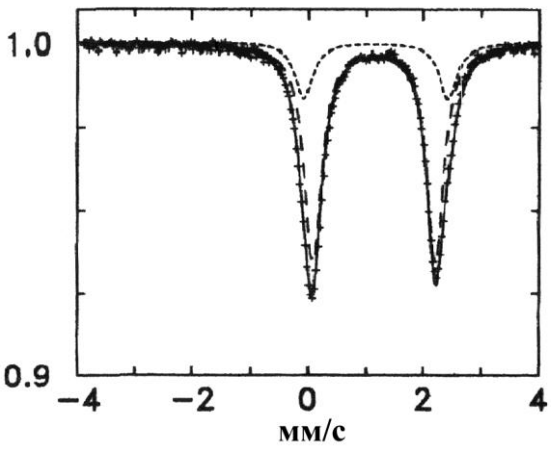


Рис. 24 Мессбауэровский спектр отртопироксена $(Mg_{0.9}Fe_{0.1})_2[Si_2O_6]$ [Pasternak et al, 1992]

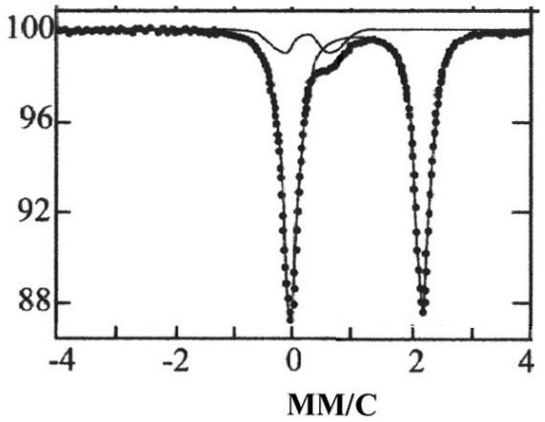


Рис. 25 Мессбауэровский спектр геденбергита [Eeckhout, De Grave, 2003]

К клинопироксенам относятся авгиты, имеющие составы, близкие к ряду диопсид $CaMg[Si_2O_6]$ - геденбергит $CaFe^{2+}[Si_2O_6]$. Атомы Ca занимают сильно деформированные полиэдры M2 с КЧ 8. Более правильные октаэдрические позиции M1 содержат Fe^{2+} (Mg). В спектре геденбергита имеется единственный хорошо разрешенный квадрупольный дублет Fe^{2+} в октаэдрах M1 (δ = 1,19 мм/с, Δ = 2,22 мм/с) (табл. 2). Спектры твердых растворов $Ca(Mg_xFe^{2+}_{1-x})[Si_2O_6]$ на основе геденбергита представляют собой суперпозицию квадрупольного дублета Fe^{2+} в октаэдрах M1 и дублета с небольшой интенсивностью Fe^{3+} в октаэдрах (δ = 0,34 мм/с, Δ = 0,68 мм/с) (рис. 25). В спектрах твердых растворов на основе диопсида (с невысоким содержанием Fe, x = 0,06) наблюдается дополнительный слабый дублет Fe^{2+} в M2 позиции (рис. 26, табл. 2). Близость значений изомерных сдвигов двух квадрупольных дублетов Fe^{2+} (в пределах экспериментальной ошибки) указывает, что координационное число одинаково в обеих позициях. Это подтверждает, что координация полиэдров M2 изменяется от шести до восьми в зависимости от размера входящего в них катиона, то есть Fe и Ca соответственно.

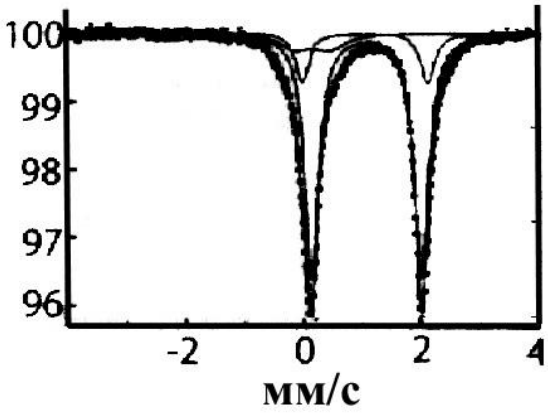


Рис. 26 Мессбауэровский спектр диопсида [De Grave, Eeckhout, 2003]

АМФИБОЛЫ

Структура амфиболов состоит из лент кремнекислоролных тетраэдров Si_4O_{11}, идущих параллельно ромбической или моноклинной оси *c*, и октаэдрических лент, шириной в два или три октаэдра, расположенных в промежутках между каждыми двумя кремнекислородными лентами, идущими в том же направлении (рис. 27). Общая формула амфиболов $AX_2Y_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ где Y - октаэдрические позиции M1, M2 и M3; X - искаженная M4 позиция, подобная позиции M2 в пироксенах, и позиция A с

координационным числом 10, 12, напоминающая межслоевую позицию в слюдах. Позиция А часто пустует. М4 - позиция может заполняться Ca, Na, Fe^{2+} или Mg. В

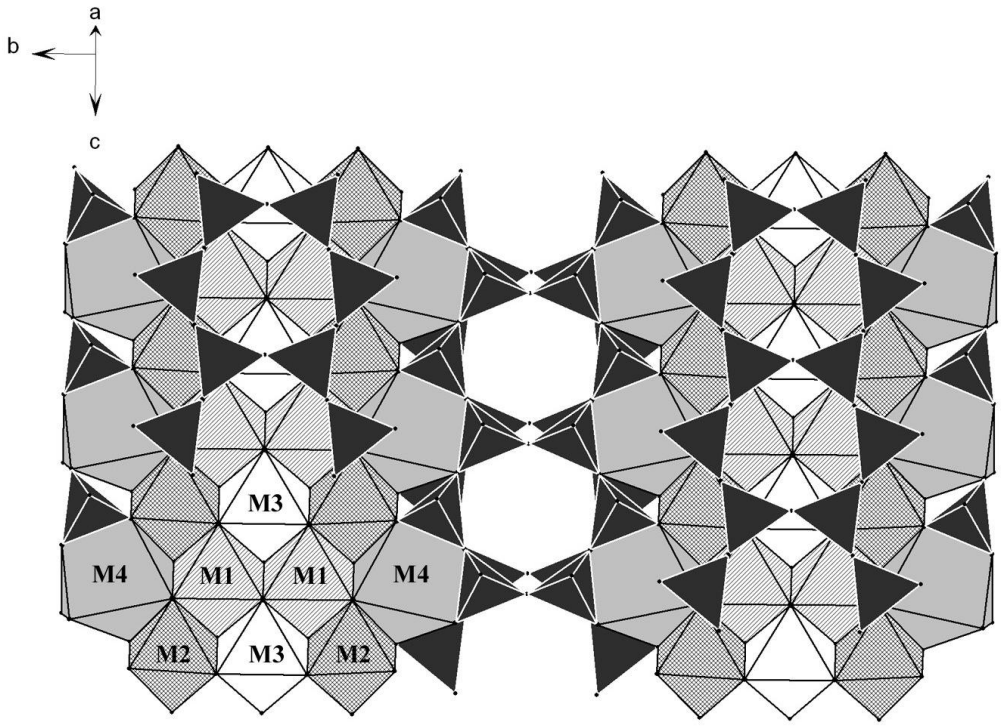


Рис. 27 Структура тремолита

позиции М1 – М3 входят катионы Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al. Позиция А заполняется одновалентными ионами Na, K. Отношение числа октаэдров М1:М2:М3:М4 в структуре 2:2:1:2.

Железо-магниевые амфиболы представлены серией антофиллит $Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$ - грюнерит $Fe_7[Si_8O_{22}](OH)_2$. В структуре железистого конечного члена серии грюнерита двухвалентное железо заполняет все М1 - М4 позиции. Спектр состоит из двух дублетов (рис. 28 а). Интенсивный дублет с δ = 1,16мм/с, Δ = 2,82мм/с состоит из перекрывающихся дублетов Fe^{2+} в октаэдрах М1 – М3. Внутренний дублет с δ = 1,10 мм/с, Δ = 1,8 мм/с отвечает Fe^{2+} в искаженной позиции М4. Спектры промежуточных членов серии – куммингтонитов – состоят из двух дублетов. Квадрупольный дублет Fe^{2+} в М4 имеет $\delta \sim 1$, 10 мм/с и Δ = 1,50 - 1,80 мм/с (табл. 2). В соответствии с сильным искажением позиции квадрупольное расщепление мало меняется с температурой. Дублеты двухвалентного железа в правильных октаэдрах не разрешаются и представлены одним интенсивным квадрупольным дублетом с δ = 1,16 мм/с, Δ = 2,80 мм/с, причем квадрупольное расщепление имеет большую температурную зависимость. Таким образом, большинство Fe - Mg амфиболов имеют спектры с полностью пере-

крытыми дублетами Fe^{2+} в октаэдрах Ml - M3 и по ним можно определить только относительное количество Fe^{2+} в M4 и в трех остальных позициях.

Кальциевые амфиболы – актинолиты – близки по составу к тремолит $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}] (OH)_2$ – ферроактинолитовой $Ca_2Fe_5[Si_8O_{22}] (OH)_2$ серии. Они – аналоги авгитов в пироксенах. В актинолитах часто содержится недостаточно кальция, чтобы полностью заполнить позиции M4 и пустые искаженные октаэдры M4 заполняются Fe^{2+}, который входит также в более правильные октаэдры M1, M2 и M3. Спектр тремолита с содержанием 1,9 % FeO разрешен на два дублета: внутренний дублет Fe^{2+} в M4 с Δ = 1,84 мм/с и внешний дублет Fe^{2+} в M1, M2, M3 с Δ = 2,82 мм/с (рис. 28 б). Дублеты от Fe^{2+} в позициях M1, M2, M3 перекрыты также, как и в Fe – Mg амфиболах.

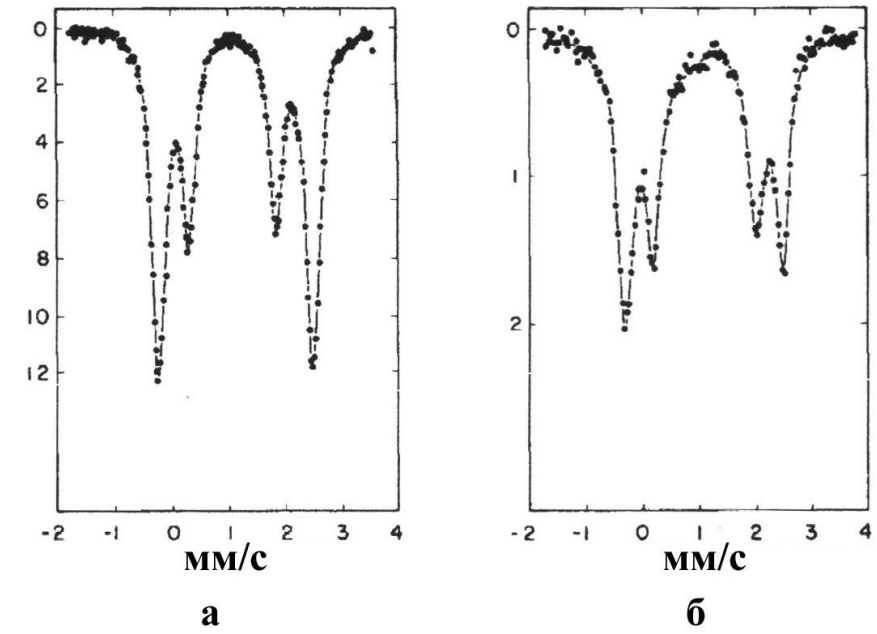


Рис. 28 Мессбауэровские спектры а) грюнерита, б) тремолита [Goldman, 1979]

Наблюдающееся на спектре почти одинаковое распределение Fe^{2+} между M4 и другими октаэдрическими позициями структуры допускает, что незаполненные кальцием M4 октаэдры преимущественно заполняются Fe^{2+}, а не Mg.

Ca в кальциевых амфиболах обычно занимает 85-95% позиции M4. Квадрупольный дублет Fe^{2+} в октаэдрах M4 должен, следовательно, становиться менее интенсивным при повышении содержания железа в других октаэдрах. Мессбауэровские исследования актинолитов показали понижение интенсивности внутреннего дублета на

спектре при повышении содержания Fe^{2+} в M1, M2 и M3 позициях. При содержании FeO = 25% в актинолите внутренний дублет едва различим на фоне внешнего (рис. 29 а). Температурная зависимость величины квадрупольного расщепления разных дублетов позволяет разложить спектр актинолита на составляющие дублеты при понижении температуры. При 77K спектр актинолита представлен суперпозицией трех дублетов Fe^{2+} и одного Fe^{3+} (рис. 29 б, табл. 2). Внешний, наиболее интенсивный дублет с Δ = 3,10 мм/с соответствует Fe^{2+} в позициях M1 и M3, дублет с промежуточным значением Δ = 2,50 мм/с – Fe^{2+} в M2 и дублет с Δ = 1,86 мм/с – Fe^{2+} в M4. Дублет Fe^{3+} в октаэдрах характеризуется Δ =0,64 мм/с. Из спектра видно, что Fe^{2+}

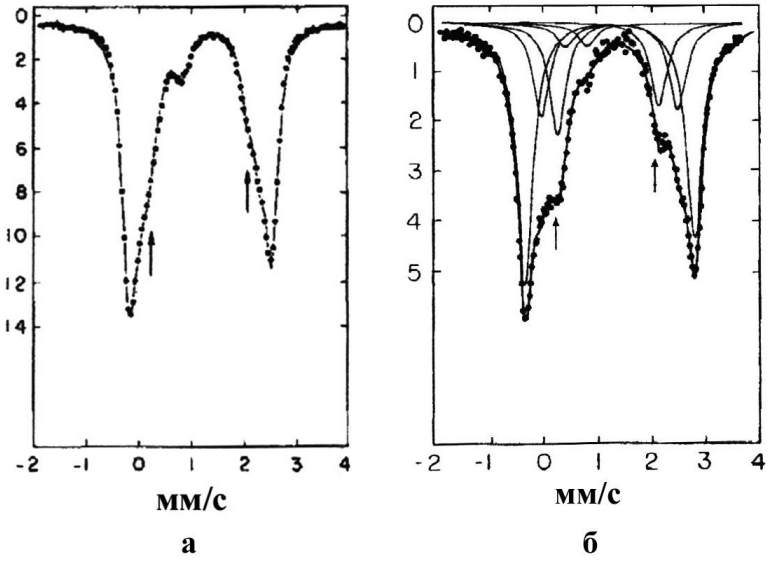


Рис. 29 Мессбауэровские спектры а) актинолита (FeO = 25%), б) актинолита (FeO = 5,4 %) при 77 К. [Goldman, 1979]

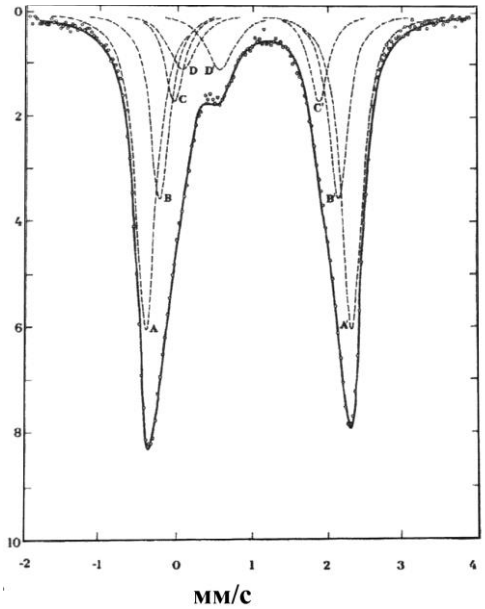


Рис. 30 Мессбауэровский спектр гастингсита [Thomas, 1982]

предпочитает M1 и M3 позиции, а в M2 входит в гораздо меньшей степени. Квадрупольным дублетам Fe^{2+} в актинолитах при комнатной температуре соответствуют следующие значения: 2,80 мм/с (M1 и M3), 2.20 мм/с (M2) и 1,80 мм/с (M4).

Разделение квадрупольных дублетов Fe^{2+} в позициях M1 и M3 становится возможным при увеличении содержания Fe^{3+} и Al в соседних M2 позициях.

В $NaCa_2Fe_4^{2+}Fe^{3+}(Al_2Si_6)O_{22}(OH)_2]$

(гастингсит) ионы Fe^{2+} не входят в М4 октаэдры и спектр разложен на три дублета Fe^{2+} в позициях М1, М2 и М3 и дублет Fe^{3+} в октаэдрах (рис. 30)

СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ

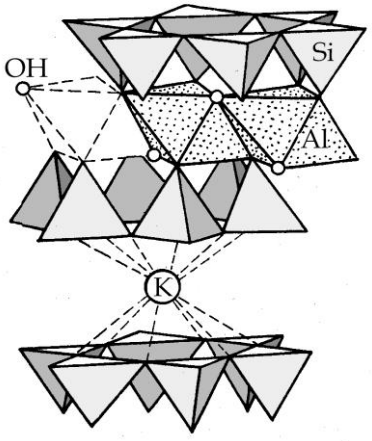


Рис. 31 Фрагмент структуры мусковита

Основные структурные единицы слоистых силикатов - блоки, состоящие из октаэдрического и тетраэдрических слоев. Выделяют два основных типа блоков: 1) сочетание октаэдрического слоя с одним тетраэдрическим слоем; 2) октаэдрический слой с двух сторон координированный тетраэдрическими слоями (рис. 31). В первом случае 4 вершины октаэдра заняты ОН группами и две - атомами кислорода (хризотил-асбест, каолинит), а во втором - четыре вершины октаэдра заняты кислородом и две - группами $(OH)^-$ (тальк, пирофиллит, слюды). Последние могут находиться в транс- и цис-положении[4]. Октаэдры с группами $(OH)^-$ в транс- положении обозначаются М1, а в цис-положении - М2. Октаэдров М2 в два раза больше, чем М1.

В диоктаэдрических слоистых силикатах трехвалентным элементом заполнено только 2/3 октаэдрических мест. В идеальной структуре позиция М1 вакантна и М2 - занята.

Спектр диоктаэдрического алюмосиликата мусковита $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, содержащего железо, представляет собой супрепозицию трех квадрупольных дублетов (рис. 32). Хорошо разрешенный дублет с δ = 0,36 мм/с и Δ = 0,86 мм/с отнесен к Fe^{3+} в октаэдре М2. Ширина полос велика, что объясняется влиянием ближайшего окружения, а именно неупорядоченностью в соседних Si – Al тетраэдрах. В большинстве диоктаэдрических слюд присутствует

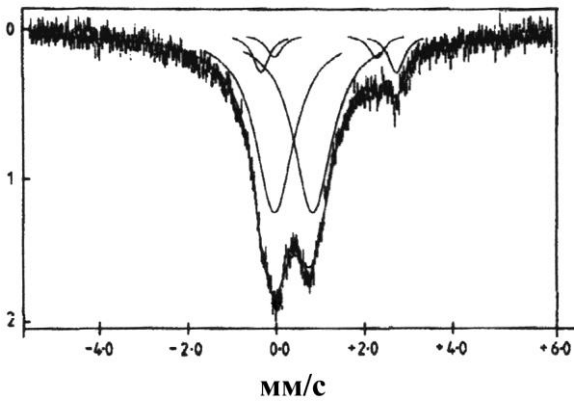


Рис. 32 Мессбауэровский спектр мусковита [Finch et al., 1982]

[4] ЦИС..., ТРАНС... обозначения расположения ОН групп по одну (***цис***) или разные стороны (***транс***)относительно октаэдрического слоя

также незначительное количество Fe^{2+} в M1 и M2 позициях. Квадрупольный дублет с большим квадрупольным разрешением (2,99 мм/с) отнесен к Fe^{2+} в небольших октаэдрах M2, дублет с меньшим квадрупольным расщеплением (2,12 мм/с) - к Fe^{2+} в больших, обычно незанятых октаэдрах M1.

Примером триоктаэдрического слоистого силиката с железом в основном в двухвалентной форме является железистый конечный член биотитов $KFe^{2+}{}_3[Si_3AlO_{10}](OH)_2$. На спектре присутствует дублет асимметричных широких

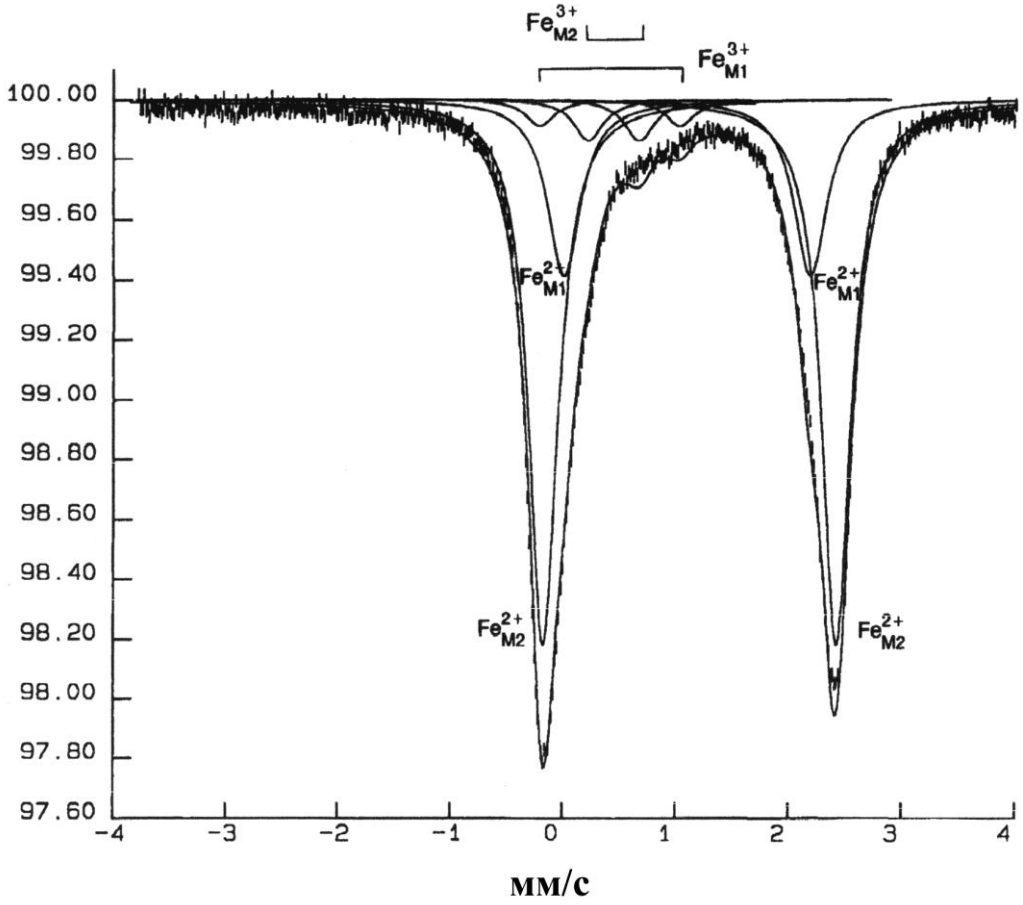


Рис. 33 Мессбауэровский спектр биотита [Dyar,1990]

полос поглощения Fe^{2+}. Дублеты Fe^{2+} в разных позициях полностью не разрешены (рис. 30). Спектр разложен на два дублета Fe^{2+} в M2 и M1 позициях, как указывалось выше для диоктаэдрических слюд: в M1 позиции с меньшим (2,25 мм/с) и в M2 позиции с большим (2,60 мм/с) квадрупольным расщеплением. Это отнесение дублетов подтверждается отношением площадей дублетов, приближающимся к идеальному значению 1:2. В спектре присутствует также два дублета трехвалентного железа. Внутренний дублет с меньшим квадрупольным расщеплением (0,85 мм/с) имеет интенсивность приблизительно в два раза большую, чем внешний и приписан

октаэдрам M2, количество которых в структуре в два раза больше, чем M1. Последним соответствует внешний дублет с большим значением Δ (0,95 мм/с). В некоторых аннитах - железисто-богатых биотитах трехвалентное железо может входить в кремнекисталородные тетраэдры, давая в спектре дублет с δ = 0,13мм/с и Δ = 0,25 мм/с (рис. 3, табл. 2).

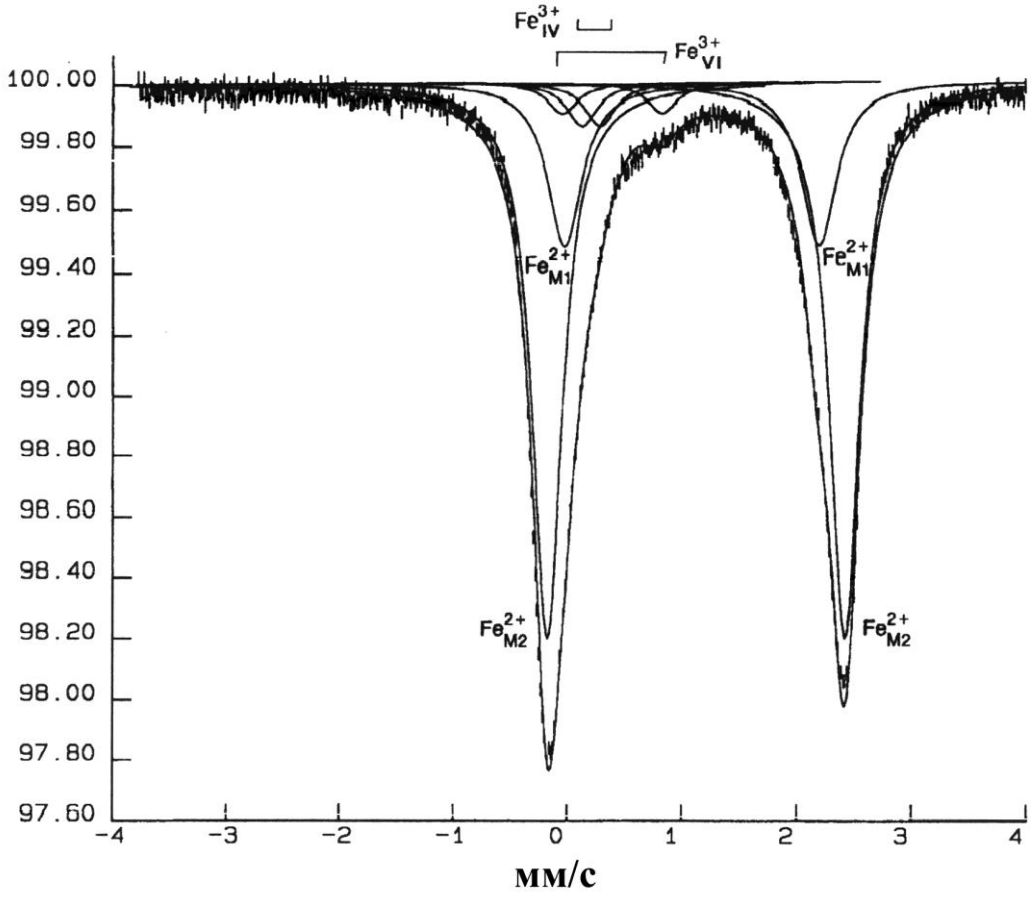


Рис. 34 Мессбауэровский спектр аннита [Dyar,1990]

В триоктаэдрической слюде флогопите $KMg_3[AlSi_3O_{10}](F, OH)_2$ железо присутствует в основном в трехвалентной форме и может входить как в октаэдры, так и в тетраэдры (табл. 2, рис. 35). Большая часть Fe^{3+} (S = 0.58) входит в тетраэдры (δ = 0,25 мм/с, Δ = 0,56 мм/с), меньшая (S = 0.42) – в октаэдры (δ = 0,38 мм/с, Δ = 0,94 мм/с).

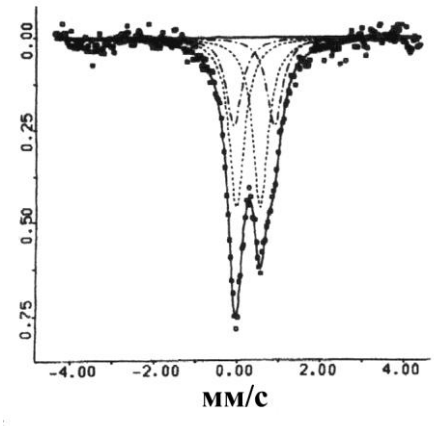


Рис. 35 Мессбауэровский спектр флогопита [Smith et al., 1983]

Таблица 2

Параметры мессбауэровских спектров силикатов – породообразующих минералов.

Минерал	δ мм/с	Δ мм/с	S %	Состояние Fe	Ссылка
Гранаты					
Альмандин $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	1.29	3.51	1,0	$^{VIII}Fe^{2+}$ (X)	Ch.A. Gieger, A. Feenstra. Am. Mineral, 1997, 82, p.571
Андрадит $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$	0.41	0.55	1,0	$^{VI}Fe^{3+}$(Y)	K.B. Schwartz, D.A. Nolet, Roger G. Burns. Am. Mineral, 1980, 65, p.142
Ti-андрадит (меланит)	1.46	3.10	0.05	$^{VIII}Fe^{2+}$ (X)	K.B. Schwartz, D.A. Nolet, Roger G. Burns. Am. Mineral, 1980, 65, p.142
	0.42	0.59	0.87	$^{VI}Fe^{3+}$ (Y)	
	0.18	1.40	0.08	$^{IV}Fe^{3+}$ (Z)	
Оливины					
Фаялит Fe_2SiO_4	1.13	2.75		Fe^{2+} (M1/M2)	X. Kan, J.M.D. Coey. Am. Mineral, 1985, 70, p.576
Fe_2SiO_4 (310K)	0.89	1.91	0.48	Fe^{2+} (M1)	I. Shinno. Phys. Chem. Minerals, 1981, 7, p. 91
	0.95	2.39	0.52	Fe^{2+} (M2)	
$Mg_{0.83}Fe_{0.17}SiO_4$ (310 K)	0.94	1.98	0.51	Fe^{2+} (M1)	I. Shinno .Phys. Chem. Minerals, 1981, 7, p. 91
	0.99	2.36	0.41	Fe^{2+} (M2)	
	0.23	0.70	0.08	Fe^{3+}	
Пироксены					
Ортопироксены					
Ортоферросилит $Fe_2Si_2O_6$	1.18	2.49	0.54	Fe^{2+} (M1)	E. Dowty, D.H. Lindsley. Am. Mineral, 1973, 58, p.850
	1.13	1.91	0.46	Fe^{2+} (M2)	
Энстатит $(Mg_{0.9}Fe_{0.1})_2Si_2O_6$	1.18	2.51	0.20	Fe^{2+} (M1)	M.P. Pasternak, R. D. Taylor et al. Am. Mineral, 1992, 77, p.901
	1.15	2.22	0.80	Fe^{2+} (M2)	
Клинопироксены					
Геденбергит $CaFeSi_2O_6$	1.19	2.22		Fe^{2+} (M1)	E. Dowty, D.H. Lindsley. Am. Mineral, 1973, 58, p.850
$Ca(Fe_xMg_{1-x})Si_2O_6$ x = 0.7 (300K)	1.18	2.21	0.90	Fe^{2+} (M1)	S.G. Eeckhout, E. De Grave. Am. Mineral, 2003, 88,
	0.34	0.68	0.10	Fe^{3+}	

					p.1129
$Ca(Fe_xMg_{1-x})Si_2O_6$ x =0.06 (300K)	0.16	1.87	0.74	Fe^{2+} (M1)	E. De Grave, S.G. Eeckhout. Am. Mineral, 2003, 88, p.1145
	1.14	2.13	0.15	Fe^{2+} (M2)	
	0.21	0.66	0.11	Fe^{3+}	
Амфиболы					
Грюнерит $Fe_7[Si_8O_{22}](OH)_2$	1.16	2.82		Fe^{2+} (M1-M3)	D.S. Goldman Am. Mineral. 1979, 64, p.109
	1.10	1.80		Fe^{2+} (M4)	
$Mg_{6.2}Fe_{0.8}[Si_8O_{22}](OH)_2$	1.16	2.79	0.69	Fe^{2+} (M1-M3)	S.S. Hafner, S. Ghose. Z.Krist. 1971, 133, p. 301
	1.07	1.55	0.31	Fe^{2+} (M4)	
Тремолит $Ca_2 Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ (1, 9% FeO)	1.14	2.82		Fe^{2+} (M1-M3)	D.S. Goldman. Am. Mineral. 1979, 64, p.109
	1.17	1.84		Fe^{2+} (M4)	
Актинолит $Ca_2Mg_{4.7}Fe_{0.3}[Si_8O_{22}](OH)_2$	1.14	2.80		Fe^{2+} (M1),(M3)	D.S. Goldman. Am. Mineral, 1979, 64, p.109
	1.14	2.20		Fe^{2+} (M2)	
	1.15	1.80		Fe^{2+} (M4)	
	0.28	0.53		Fe^{3+}	
Актинолит $Ca_2Mg_{4.7}Fe_{0.3}[Si_8O_{22}](OH)_2$ (77K)	1.26	3.10	0.52	Fe^{2+} (M1),(M3)	D.S. Goldman. Am. Mineral, 1979, 64, p.109
	1.26	2.50	0.20	Fe^{2+} (M2)	
	1.23	1.86	0.20	Fe^{2+} (M4)	
	0.41	0.64	0.08	Fe^{3+}	
Гастингсит $NaCa_2Fe_4^{2+}Fe^{3+}[Si_8O_{22}](OH)_2$	1.12	2.80	0.54	Fe^{2+} (M1)	W.M. Thomas. Am. Mineral, 1982, 67, p.558
	1.11	2.40	0.23	Fe^{2+} (M3)	
	1.10	1.90	0.11	Fe^{2+} (M2)	
	0.40	0.60	0.12	Fe^{3+} (M2)	
Слюды					
Мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	0.36	0.86	0.87	Fe^{3+} (M2)	J. Finch et al. Am. Mineral, 1982, 67, p.59
	1.21	2.99	0.08	Fe^{2+} (M2)	
	1.14	2.12	0.05	Fe^{2+} (M1)	
Биотит $KFe^{2+}{}_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	1.13	2.60	0.67	Fe^{2+} (M2)	M. D. Dyar. Am. Mineral, 1990, 75, p.656
	1.09	2.25	0.32	Fe^{2+} (M1)	
	0.42	0.85	0.07	Fe^{3+} (M2)	
	0.39	0.95	0.04	Fe^{3+} (M1)	
Биотит $KFe^{2+}{}_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	1.12	2.61	0.64	Fe^{2+} (M2)	M. D. Dyar. Am. Mineral, 1990, 75, p.656
	1.09	2.20	0.20	Fe^{2+} (M1)	
	0.38	0.83	0.05	$^{VI}Fe^{3+}$	
	0.13	0.25	0.11	$^{IV}Fe^{3+}$	
Флогопит $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	0.25	0.56	0.58	$^{IV}Fe^{3+}$	G. Smith, U. Halenius et al. Am. Mineral, 1983, 68, p.759
	0.38	0.94	0.42	$^{VI}Fe^{3+}$	

ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

ЧАСТЬ I

1. **Герцберг Г**. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул М., ИЛ, 1949
2. **Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С.** Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги. Л.: Изд. Наука, 1975
3. **Накамото К**. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений, М., «Мир», 1991
4. **Плюснина И.И.** Инфракрасные спектры минералов., М., «МГУ», 1977
5. **Поваренных А.С.** Связь ИК – спектров минералов с кристаллохимическими факторами., Мин. Сб. Львовского университета, № 24, вып. 1, стр. 12-29, 1970
6. **Beran A., Libowitzky E.** (eds.) Spectroscopic methods in mineralogy // EMU Notes Mineral, Vol. 6, Budapest, Eotvos Univ. Press., 2004
7. **Farmer V.C.** Infrared spectra of minerals //. London. Publ. Mineral. Soc., 1974

ЧАСТЬ II

1. **Вертхейм Г.** Эффект Мессбауэра., М., Мир, 1966.
2. **Иркаев С. М., Кузьмин Р. Н., Онашенко А.А.** Ядерный гамма-резонанс, М., изд-во МГУ, 1970
3. **Малышева Т.В.** Эффект Мессбауэра в геохимии и космохимии, М., 1979
4. **Урусов В.С.** Теоретическая кристаллохимия, М., «МГУ», 1987
5. **Beran A., Libowitzky E.** (eds.) Spectroscopic methods in mineralogy // EMU Notes Mineral, Vol. 6, Budapest, Eotvos Univ. Press., 2004
6. **MacCammon C.** Mossbauer spectroscopy of minerals In: Mineral Physics and Crystallography. A Handbook of Physical constants, AGU, 1995, P. 332-347
7. **Русаков В.С.** Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы, ИЯФ НЯЦ РК, 2000

ПЛАН ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ К ЧАСТИ I

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

ЗАНЯТИЕ 1

1. Знакомство с работой ИК-спектрометра.
2. Подготовка образцов для съемки ИК-спектров
3. Съемка образцов на ИК- Фурье спектрометре.
4. Построение ИК-спектров на компьютере по цифровым данным, полученным на спектрометре.

ЗАНЯТИЕ 2

1. Определение, к какому классу соединений относится минерал по его ИК-спектру (борат, карбонат, сульфат, фосфат, силикат)
2. Подсчет числа полос в основных областях спектра кальцита, арагонита, апатита, гипса, оливина по пространственной группе кристалла и группе позиционной симметрии сложного иона.

ЗАНЯТИЕ 3

1. Определение водной составляющей в минерале по его ИК-спектру (H_2O, OH^-), силы водородной связи.
2. Определение деформационной составляющей связи Me-OH в минералах с ковалентными катионами.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ К ЧАСТИ II

1. Знакомство с работой мессбауэровского спектрометра.
2. По мессбауэровскому спектру и приведенным параметрам (изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление) определить валентное состояние и КЧ ионов Fe в породообразующих минералах.