

**МАГНИТНАЯ  
И ОПТИЧЕСКАЯ  
СПЕКТРОСКОПИЯ**

**МИНЕРАЛОВ  
И ГОРНЫХ  
ПОРОД**

# МАГНИТНАЯ И ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД



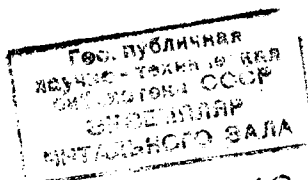
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
КАЗАНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1974

*Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Казанского университета*

Научный редактор проф. В. М. Винокуров

В сборнике приводятся материалы экспериментальных и теоретических исследований ЭПР и оптических спектров поглощения примесных и дефектных центров в некоторых минералах и синтетических кристаллах. Сообщаются результаты изучения протонного магнитного резонанса в искусственных хроматах. Приведены результаты определения пористости и проницаемости для различных коллекторов нефти и газа методом спиновое эхо. Разобраны особенности направления осей наилегчайшего намагничивания и осей оптической индикатриссы в искусственных сульфатах и некоторых минералах.



М  $\frac{20805-053}{075(02)-74}$  64-72

Р. А. ХАСАНОВ, Н. М. НИЗАМУТДИНОВ, В. М. ВИНУКUROV

## ДЕФЕКТНЫЕ СЕРО-КИСЛОРОДНЫЕ ИОН-РАДИКАЛЫ В КРИСТАЛЛАХ БАРИТА

В настоящей статье описаны и идентифицированы спектры ЭПР, полученные от естественных желто-зеленоватых монокристаллов барита одного из месторождений Средней Азии.

Барит ( $BaSO_4$ ) кристаллизуется в планаксиальном виде симметрии ромбической сингонии. Пространственная группа  $R\bar{3}m$  ( $D_{2h}^{16}$ ). Единичная ячейка содержит четыре формульные единицы и имеет размеры:  $a_0 = 8,884 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 5,458 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 7,153 \text{ \AA}$  [1]. Из рентгено-структурных данных известно, что атомы Ba, S,  $O_1$  и  $O_2$  расположены в позиции (c), а  $O_3$  и  $O_4$  занимают позицию (d). Структуру барита можно рассматривать как систему изолированных  $SO_4^{2-}$ -тетраэдров, связанных между собой ионами  $Ba^{2+}$ . Тетраэдры в ячейке повернуты так, что кислороды  $O_1$  и  $O_2$  оказываются расположенными в плоскости  $m$ , а плоскость, в которой лежат два атома кислорода  $O_3$  и  $O_4$  и атом серы, составляет с плоскостью (100) угол  $\pm 10^\circ$ . Последнее приводит к двум магнитно-неэквивалентным  $SO_4^{2-}$ -тетраэдрам, псевдо-оси  $L_{id}$  которых и составляют с [001] угол  $\pm 10^\circ$ . Каждый тетраэдр  $SO_4^{2-}$  находится в окружении восьми ионов  $Ba^{2+}$ , располагающихся в плоскостях  $m$  кристалла. Один из таких  $SO_4^{2-}$ -тетраэдров в окружении ионов  $Ba^{2+}$  представлен на рис. 1. Изображенный тетраэдр имеет следующие размеры:  $r_{SO_1} = 1,47 \text{ \AA}$ ;  $r_{SO_2} = 1,45 \text{ \AA}$ ;  $r_{SO_3} = r_{SO_4} = 1,52 \text{ \AA}$ ;  $\angle O_3SO_4 = 104^\circ 20'$ ;  $\angle O_1SO_2 = 111^\circ 50'$ .

В соответствии с работой [2] структура, подчиняющаяся пространственной группе  $R\bar{3}m$ , содержит локальные центры, число и симметрия которых показаны в таблице 1.

Исследования кристаллов барита проводилось на спектрометрах РЭ-1301 и ТНН-252 при  $300^\circ K$ ,  $77^\circ K$  и в парах жидкого азота ( $\sim 250^\circ K$ ).

Были изучены и идентифицированы следующие ион-радикалы,  $SO_2^-$ ,  $SO_3^-$  (I) и  $SO_3^-$  (II).

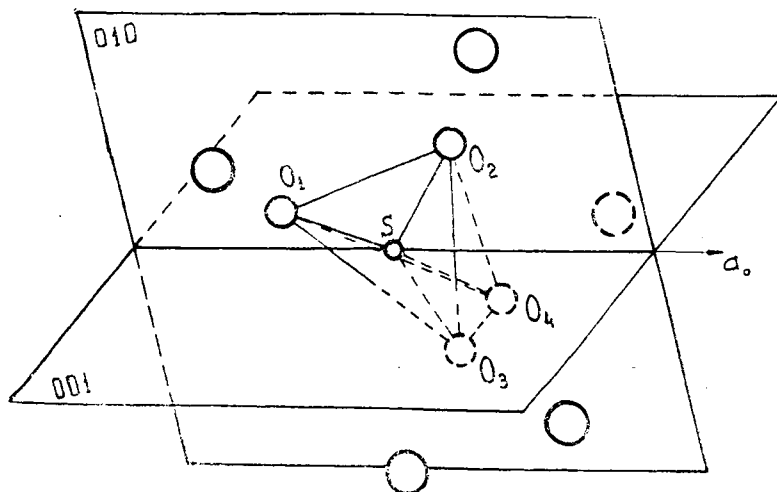


Рис. 1. Фрагмент структуры барита.

Электронная конфигурация радикала  $\text{SO}_2^- - (s_1s_2)(1a_1)^2(1b_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(1a_2)^2(2b_2)^2(3a_1)^2(2b_1)^1$ . Из нее следует, что ответственным за магнетизм является  $2b_1$  электрон. Ион-радикал  $\text{SO}_2^-$  имеет симметрию  $C_{2v}$ . Согласно работе [3] электрические оси выбираются так: ось  $y$  проводится параллельно линии, соединяющей два атома кислорода, ось  $x$ -перпендикулярна плоскости радикала, а ось  $z$ -является биссектрисой угла  $\text{OSO}$  (рис. 2).

Исходя из значения  $s = \frac{1}{2}$ , спектр  $\text{SO}_2^-$  должен обладать одной линией поглощения. Но в том случае, если в ячейке имеется  $n$  неэквивалентных в магнитном отношении радикалов, то будет наблюдаться  $n$  линий.

Спектр ион-радикала  $\text{SO}_2^-$  постоянно обнаруживается в естественных кристаллах.

Таблица 1

$\alpha$	2 (a, b)	1 (c)	1 (d)
$G_\alpha$	$e_1$	$e_s$	$e_1$
$k_\alpha / k_M$	4/4	4/2	8/4
оси	---	+-	---

Примечание:  $k_\alpha$ -кратность правильной системы точек (ПСТ);  $k_M$ -число возможных магнитно-неэквивалентных центров в ячейке.

Изучение угловой зависимости поведения линий спектра ЭПР показало, что при произвольной ориентации кристалла в магнитном поле, наблюдаются две равно-интенсивные линии, свидетельствующие о наличии двух магнитно-неэквивалентных систем ион-радикалов. В ориентации  $H \parallel b_0$  эти линии, сливаясь в одну, находятся в крайности. Последнее указывает на то, что направление  $b_0$  является общим для обеих систем. В ориентациях  $H \parallel a_0$  и  $H \parallel c_0$  линии спектра не находятся в крайнем положении. Однако при  $H \parallel a_0$  и  $H \parallel c_0$  обе линии слиты в одну. Из этого следует, что направления  $a_0$  и  $c_0$  являются биссекторными

к главным электрическим осям центров. Таким образом, изучение угловой зависимости положений линий спектра свидетельствует о наличии двух магнитно-неэквивалентных центров. Значения  $g$ -тензоров, характеризующие положение линий, приведены в таблице 2. Здесь же показано отклонение главных осей  $g$ -тензора от кристаллографических.

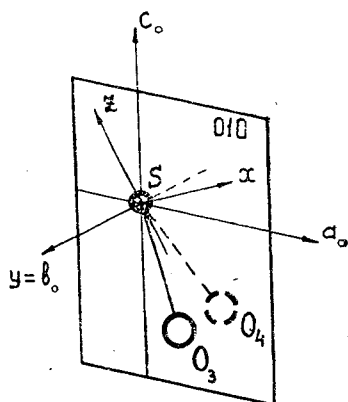


Рис. 2. Направления осей  $g$ -тензора  $SO_2^-$  ион-радикала в структуре барита.

Таблица 2

Ион-радикал	$g$ -фактор				$k_m$	Угол $\hat{z}_1 z_2$	$T^\circ$
	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{cp}$			
$SO_2^-$	2,0033	2,0126	2,0105	2,0088	2	$36^\circ \pm 2$	$290^\circ$
	2,0032	2,0132	2,0104	2,0089	2		$250^\circ$
$SO_3^-$ (I)	1,9995	2,0024	2,0034	2,0018	2	$37^\circ \pm 2$	$290^\circ$
	1,9993	2,0024	2,0030	2,0016	2		$250^\circ$
$SO_3^-$ (II)	1,9979	2,0022	2,0076	2,0025	2	$32^\circ \pm 2$	$290^\circ$
	1,9964	2,0018	2,0074	2,0019	2		$77^\circ$

Спектор описывается гамильтонианом ромбической сингони:

$$H = \beta (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z)$$

Идентификация этого центра была проведена исходя из числа магнитно-неэквивалентных положений и его главных значений  $g$ -тензора. Сравнение данных таблицы 1 с результатами эксперимента показывает, что число магнитно-неэквивалентных центров и направления выделенных осей соответствует позиции (с). Полученные значения  $g$ -тензоров хорошо согласуются с известными литературными данными [4—6].

Анализ структуры барита показывает, что образование радикала  $\text{SO}_2^-$  из  $\text{SO}_4^-$  может быть обеспечено четырьмя способами: 1) удалением кислородов  $\text{O}_1$  и  $\text{O}_2$ ; 2) удалением кислородов  $\text{O}_3$  и  $\text{O}_4$ ; 3) удалением кислородов  $\text{O}_1$  и  $\text{O}_3$  или  $\text{O}_4$ ; 4) удалением кислородов  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  или  $\text{O}_4$ . В первых двух случаях число магнитно-неэквивалентных  $\text{SO}_2^-$ -центров будет равно двум, а в двух последних — четырем. Известно [3], что величина  $g$ -фактора для трехатомного углового радикала максимальна вдоль направления его оси  $u$ . В рассматриваемом случае это направление совпадает с направлением оси  $b_0$  кристалла. Из этого непосредственно следует, что описываемый  $\text{SO}_2^-$ -радикал образуется по первому из перечисленных выше способов. Возникновение центра  $\text{SO}_2^-$  обязано, видимо, зарядовой компенсации, связанной с вакансиями ионов  $\text{Ba}^{2+}$  или изоморфизмом  $\text{Ba}$  на  $\text{Pb}(\text{U})$ . Из измерений следует, что угол между осями  $z_1, z_2$  двух магнитно-неэквивалентных центров составляет  $36^\circ \pm 2$  (т. е. угол между осью  $z$  ион-радикала и осью  $c_0$  кристалла составляет  $18^\circ$ ). Из расчета же структуры угол  $c_0 z$  оказывается равным  $28^\circ$ . Уменьшенное значение этого угла по сравнению с расчетным указывает на некоторый поворот плоскости радикалов  $\text{SO}_2^-$  в сторону плоскостей (100) и  $(\bar{1}00)$ .

Два других центра, обозначенных I и II, идентифицированы как ион-радикалы  $\text{SO}_3^-$ . Идентификация проведена на основании числа магнитно-неэквивалентных положений этих центров, их главных значений и направлений  $g$ -тензоров.

Электронная конфигурация 25 электронного пирамидального радикала  $\text{SO}_3^-$  имеет вид:  $(s_1 s_2 s_3) (4a_1)^2 (1e)^4 (5a_1)^2 (2e)^4 (3e)^4 (1a_2)^2 (6a_1)^1$ . Ответственным за магнетизм является неспаренный  $6a_1$  электрон. Направления главных осей радикала  $\text{SO}_3^-$  показано на рис. 3.

Изучение угловой зависимости положения линий спектра ион-радикала  $\text{SO}_3^-$  (I) показало, что при произвольной ориентации кристалла в магнитном поле наблюдаются две равноинтенсивные линии, свидетельствующие о наличии двух магнитно-неэквивалентных ион-радикалов. Сливаясь в одну в ориентации  $H \parallel b_0$ , эти линии находятся в крайности. Из этого следует, что направление  $b_0$  является общим для обоих

магнитно-неэквивалентных центров  $\text{SO}_3^-$  (I). Линии спектра сливаются и при ориентациях  $H \parallel a_0$  и  $H \parallel c_0$ . Однако они не находятся в крайности. Следовательно, в этих случаях направления  $a_0$  и  $c_0$  являются биссекторными к главным осям центров.

Из анализа структуры барита следует, что  $\text{SO}_3^-$ -радикалы могут быть образованы из  $\text{SO}_4^{2-}$ -тетраэдров тремя способами: 1) удалением кислорода  $O_1$ ; 2) удалением кислорода  $O_2$ ; 3) удалением кислорода  $O_3$  или  $O_4$ . В первых двух случаях число магнитно-неэквивалентных центров равно двум, в третьем случае — четырем. Следовательно, в образовании ион-радикалов  $\text{SO}_3^-$  (I) и  $\text{SO}_3^-$  (II) могут быть учтены только первые два способа. Расчет структуры показывает, что при удалении кислорода  $O_1$ , перпендикуляр (ось  $z$ ) к плоскости, в которой лежат оставшиеся три кислорода  $O_2$ ,  $O_3$  и  $O_4$  образовавшегося  $\text{SO}_3^-$ -радикала, составляет угол с осью  $c_0 \sim 65^\circ 34'$ , а направление  $S-O_1$  тетраэдра составляет угол с осью  $c_0 \sim 65^\circ 40'$ . Такой же расчет, произведенный для  $\text{SO}_3^-$ -радикала, образованного удалением кислорода  $O_2$ , показывает, что ось  $z$  его, перпендикулярная плоскости, в которой находятся атомы кислорода  $O_1$ ,  $O_3$  и  $O_4$ , составляет угол с осью  $c_0 \sim 45^\circ 20'$ , а направление  $S-O_2$  тетраэдра составляет угол с осью  $c_0 \sim 46^\circ 10'$ . Таким образом, видно, что оси  $C_3$  обоих  $\text{SO}_3^-$ -радикалов, фактически совпадают с направлениями  $S-O_1$  и  $S-O_2$ .

Из угловой зависимости оказывается, что углы  $a_0 \hat{z}_1$  для  $\text{SO}_3^-$  (I) и  $\text{SO}_3^-$  (II) равны соответственно  $18,5^\circ$  и  $16^\circ$ . Столь малая разница в значениях этих углов не позволяет сделать однозначный вывод — за счет какого атома кислорода ( $O_1$  или  $O_2$ ) образуются  $\text{SO}_3^-$  ион-радикалы. Однако можно предположить, что при повороте образующегося  $\text{SO}_3^-$ -радикала вокруг оси  $b_0$ , получить угол  $a_0 \hat{z}_1$ , равный  $16^\circ$ , легче в случае радикала, образованного удалением кислорода  $O_1$ , у которого угол  $c_0 \hat{z}$  равен  $65^\circ 34'$ . Если принять это предположение, то можно считать, что  $\text{SO}_3^-$  (I) ион-радикал будет обязан появлению удаленному кислороду  $O_2$ , а  $\text{SO}_3^-$  (II) ион-радикал — удаленному кислороду  $O_1$ .

Ион-радикал  $\text{SO}_3^-$  (I) существует в естественных кристаллах рассматриваемых баритов. Образование этого ион-радикала, по-видимому, связано с вакансией иона  $\text{Ba}^{2+}$ , которая

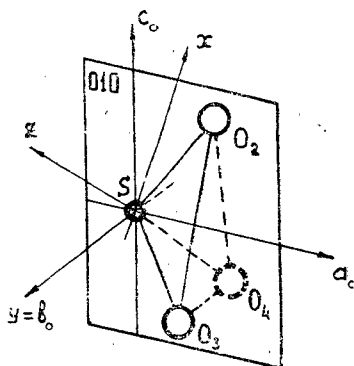


Рис. 3. Направления осей g-тензора  $\text{SO}_3^-$  ион-радикала в структуре барита.



компенсируется отсутствием иона кислорода. При этом происходит поворот плоскости, в которой находятся оставшиеся три кислорода тетраэдра. Угол между осью  $z_1$  и  $a_0$ , определенный из угловой зависимости равен  $18,5^\circ$ ,

Облучение кристаллов барита рентгеновскими лучами,  $\text{Co}^{60}$  и быстрыми электронами вызывает появление ион-радикала  $\text{SO}_3^-$  (II). Он связан с вакансией иона  $\text{Ba}^{2+}$ , компенсируемой отсутствием кислорода. Плоскость, в которой лежат оставшиеся три кислорода, оказывается при этом повернутой таким образом, что молекулярная ось  $z$  радикала составляет угол с направлением  $a_0$ , равный  $16^\circ$ .

Изучение угловой зависимости поведения линий спектра показало как и в случае  $\text{SO}_3^-$  (I), наличие двух равно-интенсивных линий, свидетельствующих о двух магнитно-неэквивалентных центрах. Поведение линий спектра ион-радикала  $\text{SO}_3^-$  (II) идентично поведению линий спектра ион-радикала  $\text{SO}_3^-$  (I).

Оба спектра ион-радикалов  $\text{SO}_3^-$  (I) и  $\text{SO}_3^-$  (II) описываются гамильтонианом вида:

$$H = \beta (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z).$$

Главные значения их  $g$ -тензоров приведены в таблице 2.

В работе [3] показано, что для радикалов с 25 электронами ожидаются значения величин  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  около или больше 2,0023. Однако отмечается, что нередко значения  $g$ -тензора оказываются меньше, чем  $g$  — фактор свободного электрона. Последнее, в частности для  $g_{\perp}$ , обычно связывают с участием  $d$ -орбиталей в молекулярной орбитали неспаренного электрона. Все это в полной мере можно отнести и к рассматриваемому случаю.

Каждая из обсужденных выше линий ЭПР сопровождается двумя линиями, интенсивность которых в четыре раза меньше основных (рис. 4). Угловая зависимость их аналогична описанным. Эти линии не могут быть приписаны СТС, обязанной изотопу  $^{33}\text{S}$ , так как ни естественная распространенность  $^{33}\text{S}$ , ни ядерный спин ее ( $I = \frac{3}{2}$ ) и величина СТС не подтверждаются экспериментом. Число дополнительных линий (две), их относительная интенсивность и расстояние между ними удовлетворяют суперсверх тонкой структуре (ССТС), обязанной изотопу  $^{207}\text{Pb}$  ( $I = \frac{1}{2}$ ), который, вероятно, замещает часть ионов  $\text{Ba}^{2+}$ . Результаты качественного спектрального анализа подтвердили наличие свинца в исследуемых образцах барита. Константы ССТС приведены в таблице 3.

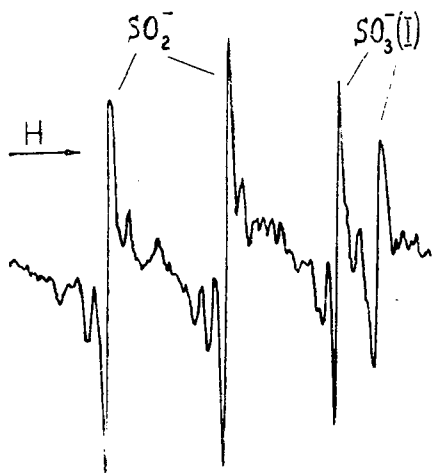
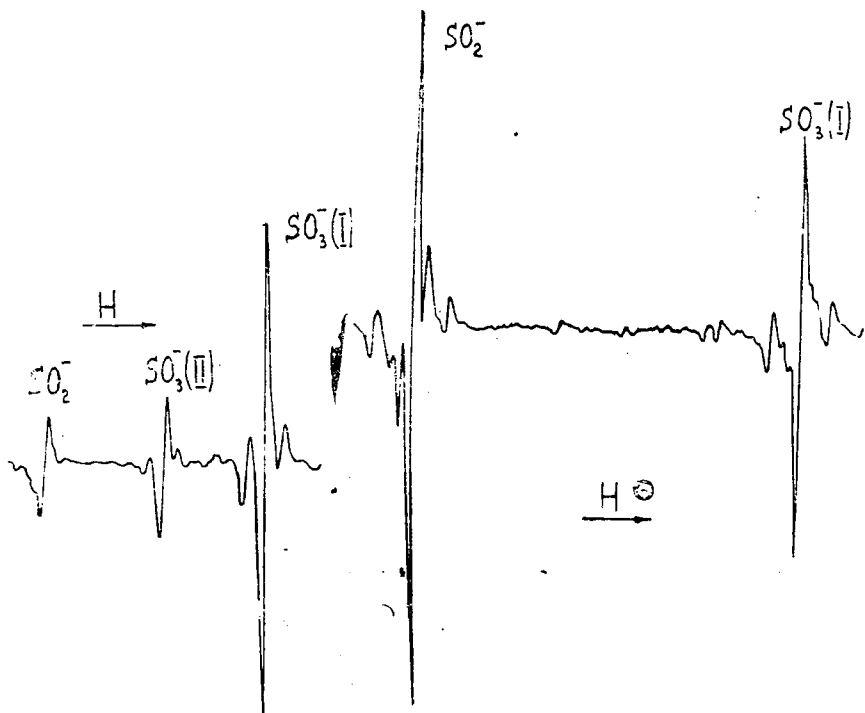


Рис. 4. Спектры ион-радикалов  $SO_2^-$ ,  $SO_3^-(I)$  и  $SO_3^-(II)$  при  $T = 290^\circ K$ ,  $\nu \sim 10$  Гц.

- а) ориентация  $H \parallel b_0 (y)$ . (РЭ-1301)
- б) ориентация  $H \parallel b_0 (y)$ . (ТНН-252)
- в) ориентация  $H \parallel z$ . (ТНН-252)

Различие в интенсивностях линий спектров ион-радикалов  $SO_2^-$  и  $SO_3^-(I)$  представленных на рис. а) и б) объясняется разными условиями записи.

Ион-радикал	ССТС (гс)		
	$A_x$	$A_y$	$A_z$
$\text{SO}_2^-$	1,4	1,6	1,4
$\text{SO}_3^-$ (I)	1,9	1,9	2,5
$\text{SO}_3^-$ (II)	2,3	1,9	2,3

Примечание: Точность измерения констант  $A \sim 0,2$  гс. Для  $\text{SO}_2^-$  (I) и  $\text{SO}_3^-$  (II) значения констант  $A_x$  замерены при  $H \parallel a_0$ .

Для определения температуры исчезновения исследуемых центров был проведен отжиг кристаллов. Было установлено, что при температуре  $192^\circ\text{C}$  исчезает  $\text{SO}_3^-$  (II) ион-радикал при  $400^\circ\text{C}$  —  $\text{SO}_3^-$  (I) и при  $450^\circ\text{C}$  —  $\text{SO}_2^-$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Colville, K. Staudhammer.— Am. Min. 52, № 11 и № 12. 1877 (1967).
2. М. Л. Мейльман. Спектры ЭПР точечных дефектов и симметрия кристаллических структур. Диссертация, представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. 1968.
3. П. Эткинс, М. Саймонс. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. Перевод с английского. М., изд-во „Мир“, 1970.
4. Janice M. Deliste, R. M. Golding.— J. Chem. Phys. 43, № 9, 3298 (1965).
5. P. W. Atkins, A. Horsfield, M. C. R. Symons.— J. Chem. Soc. 5220 (1964).
6. Л. В. Бершов, М. И. Самойлович, А. Н. Таращан, В. О. Мартиросян.— Известия АН СССР (неорганические материалы). т. V, № 6. стр. 1052, 1969.

Р. А. ХАСАНОВ, Н. М. НИЗАМУТДИНОВ, В. М. ВИНОКУРОВ,  
Л. А. ВОЛКОВА

## ДЕФЕКТНЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ЦЕНТРЫ В АНГИДРИТЕ

В работе [1] были изучены и идентифицированы ион-радикалы  $\text{SO}_3^-$ , имеющие место в естественных монокристаллах ангидрита с Талнахского месторождения. В настоящей статье описан ряд ион-радикалов, наблюдающихся в некоторых естественных предварительно не облученных и в облученных образцах ангидрита из Талнахского и Баварского месторождений. В этих кристаллах изучены и идентифицированы следующие ион-радикалы:  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{PO}_3^{2-}$  и  $\text{PO}_1^{2-}$ .

Исследования проводились на спектрометре РЭ-1301 при  $290^\circ\text{K}$ ,  $\sim 250^\circ\text{K}$  и  $77^\circ\text{K}$ .

**Ион-радикал  $\text{SO}_3^-$ .**  $\text{SO}_3^-$ -ион-радикал в отличие от изученных в работе [1], появляется только после облучения образцов рентгеновскими лучами,  $\text{Co}^{60}$  и быстрыми электронами.

Идентификация этого центра проведена на основании числа магнитно-неэквивалентных положений линий спектра ион-радикала, значений компонент  $g$ -тензора и величины углов  $z_1 z_2$  между двумя направлениями  $g_z$ -тензора.

Изучение угловой зависимости поведения линий спектра ЭПР обсуждаемого ион-радикала показало, что при произвольной ориентации кристалла в магнитном поле, наблюдаются две равноинтенсивные линии (рис. 1). Это свидетельствует о наличии двух магнитно-неэквивалентных центров. В ориентации  $H \parallel b_0$  эти линии сливаются находясь в крайности. Последнее свидетельствует о том, что направление  $b_0$  для обоих центров является общим. В ориентациях  $H \parallel a_0$

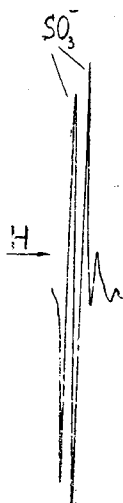


Рис. 1. Спектр ион-радикала  $\text{SO}_3^-$ , появляющийся в кристалле ангидрида после облучения. Ориентация  $H \parallel x$  ( $T = 290^\circ\text{K}$ ,  $\nu \sim 10 \text{ Гц}$ ).

и  $H \parallel c_0$  обе линии тоже слиты, но они не находятся в крайности. Следовательно, направления  $a_0$  и  $b_0$  являются биссекторными к главным электрическим осям центров.

Величины главных компонент  $g$ -тензора, полученные при  $290^\circ \text{K}$  и  $\sim 250^\circ \text{K}$ , приведены в таблице 1.

Таблица 1

$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{\text{ср}}$	$K_M$	$x_1 x_2$	$T^\circ$
2,0013	2,0027	2,0040	2,0017	2	$80^\circ$	$290^\circ \text{K}$
2,0010	2,0024	2,0042	2,0025	2	—	$\sim 250^\circ \text{K}$

Анализ структуры ангидрита показывает, что ион-радикалы  $\text{SO}_3^-$  могут быть образованы из  $\text{SO}_4^{2-}$ -тетраэдров двумя путями:

- 1) удалением одного из кислородов типа ( $f$ );
- 2) удалением одного из кислородов типа ( $g$ ) (рис. 2).

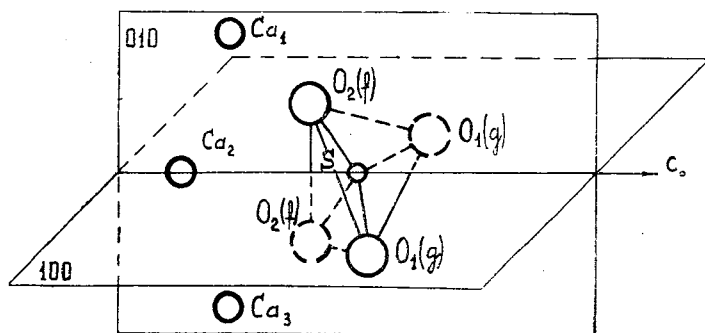


Рис. 2. Фрагмент структуры ангидрита.

Расчет параметров  $\text{SO}_4^{2-}$ -тетраэдров в структуре ангидрита показывает, что угол между связью  $\text{S}-\text{O}_2$  и осью  $a_0$  кристалла составляет  $37^\circ 10'$ . Перпендикуляр к плоскости (молекулярная ось  $z$  радикала  $\text{SO}_3^-$ ), в которой лежат оба атома кислорода  $\text{O}_1$  и один из атомов  $\text{O}_2$ , составляет угол с осью  $a_0$   $33^\circ 40'$ . Изучение же угловой зависимости линий спектра ЭПР показало, что угол между молекулярной осью  $z$  ион-радикала и осью  $a_0 \sim 40^\circ$ . Это свидетельствует о небольшом повороте ион-радикала вокруг оси  $b_0$ .

Образование описываемого  $\text{SO}_3^-$  ион-радикала может быть объяснено вакансией иона  $\text{Ca}_2^{2+}$ , компенсируемой отсутствием одного из атомов кислорода  $\text{O}_2$  типа ( $f$ ), например, верхнего.

Поворот ион-радикала вокруг оси  $b_0$ , видимо, происходит за счет сильной связи оставшегося кислорода  $O_2$  с ионом  $Ca_3^{2+}$  (2,32 Å).

Спектр радикала  $SO_3^-$  описывается гамильтонианом вида:

$$\hat{H} = \beta (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z).$$

При отжиге кристаллов, содержащих этот  $SO_3^-$  ион-радикал, было обнаружено, что он исчезает при  $200^\circ C$ . После отжига цвет кристалла почти не изменяется. Время существования центра  $\sim 1,5$  года.

**Ион-радикал  $O^-$ .** В изучаемых кристаллах обнаружены два таких радикала —  $O^-$  (I) и  $O^-$  (II). Спектр одного из них —  $O^-$  (I) — состоит из одиночной, почти изотропной линии. Этот ион-радикал присутствует как в облученных, так и в необлученных кристаллах. Главные значения его  $g$ -тензоров приведены в таблице 2.

Таблица 2

$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$T^\circ$
2,0118	2,0105	290°K
2,0113	2,0101	$\sim 250^\circ K$

Изучение угловой зависимости спектра показало, что направления главных значений  $g$ -тензора совпадают с направлениями кристаллографических осей (рис. 3).

Так как спектр центра представлен одной линией, то, следовательно, в ячейке все подобные центры тождественны. Учитывая сказанное, следует считать, что ионы  $O^-$  (I) располагаются в кристалле в положении типа (с) с локальной симметрией  $C_{2v}$ .

Идентификация ион-радикала  $O^-$  (I) произведена на основе величин главных значений  $g$ -тензора и его направлений, а также числа линий спектра ( $K_M = 1$ ).

Спектр описывается гамильтонианом аксиальной симметрии;

$$\hat{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y).$$

При нагревании этот центр исчезает при  $220^\circ C$ .

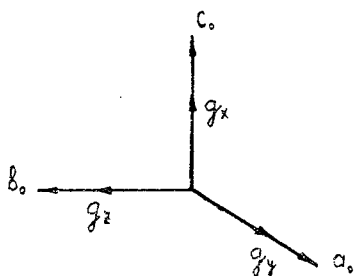


Рис. 3. Направления главных осей  $g$ -тензора ион-радикала  $O^-$  (I).

Спектр другого —  $O^-$  (II)-ион-радикала состоит из четырех линий равной интенсивности ( $K_m = 4$ ). Главные значения его  $g$ -тензора следующие:  $g_z = 2,0267$ ;  $g_y = 2,0205$ ;  $g_x = 2,011$ .

Число линий спектра свидетельствует о том, что атомы кислорода занимают в ячейке кристалла места не на пересечениях плоскостей  $m$ . Таких положений в ячейке два: (d)  $1/4 0$  и (h)  $xyz$ .

Присутствие  $O^-$  ион-радикала в монокристаллах ангидрита описано и в работе [2]. Спектр его, состоящий из двух сопряженных систем парамагнитных центров (ПЦ), обладает аксиальной симметрией. Величины главных значений  $g$ -тензора следующие:

$$g_{\parallel} = 2,011; \quad g_{\perp} = 2,019.$$

Из приведенных выше данных следует, что ион-радикал  $O^-$  может занимать в ячейке монокристалла ангидрита три положения. При этом спектр его может состоять из одной сопряженной системы ПЦ, из двух и из четырех.

**Ион-радикал  $PO_4^{2-}$ .** Радикал данного типа обнаружен после облучения рентгеновскими лучами и быстрыми электронами бесцветных, прозрачных кристаллов ангидрита одного из месторождений ФРГ (Бавария). Учитывая значения  $g$ -тензоров, его следует считать дырочным центром, который образуется при изоморфном замещении атома серы в  $SO_4$ -тетраэдре на атом фосфора.

Спектр ион-радикала  $PO_4^{2-}$  состоит из двух линий равной интенсивности. Изучение угловой зависимости поведения линий спектра, их число и величина интенсивностей показало, что это линии СТС, обязанные фосфору  $^{31}P$  ( $I = 1/2$ ). Параметры спектра ЭПР ион-радикала  $PO_4^{2-}$  при  $77^\circ K$  следующие:  $g_x = 2,0095$ ;  $g_y = 2,0126$ ;  $g_z = 2,016$ ;  $g_{cp} = 2,0127$ ;  $A_{iso} = 28,5$  гс, что согласуется с данными [2, 3].

В ориентации  $H \parallel a_0$  линии спектра имеют слабо-полевую крайность, в ориентации  $H \parallel c_0$  — сильно-полевую крайность. Таким образом, направления главных значений  $g$ -тензора совпадают с направлениями главных кристаллографических осей.

Идентификация радикала произведена на основании значений тензора сверхтонкого взаимодействия,  $g$ -тензора и его направлений.

Спектр радикала описывается спиновым гамильтонианом ромбической симметрии:  $\hat{H} = g_x \beta H_x S_x + g_y \beta H_y S_y + g_z \beta H_z S_z + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z$ .

**Ион-радикал  $PO_3^{2-}$ .** Спектр этого радикала представлен двумя парами линий. Изучение угловой зависимости поведения этих линий и их интенсивностей показало, что они явля-

ются линиями СТС, обязанными взаимодействию неспаренного электрона с ядром фосфора  $^{31}\text{P}$ .

При изучении угловой зависимости поведения линий спектра было обнаружено, что спектр обладает аксиальной симметрией. Для двух ориентаций кристалла, когда магнитное поле оказывается параллельным главным направлениям осей кристаллического поля радикала  $x$  и  $y$ , одна из линий каждой пары находится в двойной крайности. Число линий спектра свидетельствует о наличии двух магнитно-неэквивалентных центров. При направлении магнитного поля  $H \parallel a_0$  и  $H \parallel c_0$  эти линии сливаются, но не находятся в крайности. Это означает, что направления  $a_0$  и  $c_0$  являются биссекторными по отношению к главным электрическим осям центров. В ориентации  $H \parallel b_0$  линии спектра также сливаются, но находятся в двойной крайности. Последнее свидетельствует о том, что направление  $b_0$  кристалла является общим для обоих магнитно-неэквивалентных центров. Измеренный угол между направлениями оси  $g$ -тензора и кристаллографической осью  $a_0$  составляет  $\sim 33^\circ$ , а угол между направлением той же оси  $g$ -тензора и осью  $c_0$  составляет  $\sim 57^\circ$  (рис. 4). Расчет структуры дает угол между осью  $a_0$  и направлением  $-\text{S}-\text{O}_2$ , равный  $37^\circ 10'$ . Исходя из этого, можно сделать вывод, что в части тетраэдров, где  $^{31}\text{P}$  изоморфно замещает серу, отсутствие одного из кислородов (типа  $f$ ) приводит к образованию  $\text{PO}_3^{2-}$  ион-радикала. Спектральный анализ подтвердил наличие фосфора в исследуемом образце ангидрита.

Главные значения  $g$ -тензора ( $g_{\parallel} = 1,9951$ ;  $g_{\perp} = 2,0026$ ), значения тензора сверхтонкого взаимодействия ( $A_{\text{ISO}} = 478,2$ ;  $B_{\parallel} = 95$ ;  $B_{\perp} = -47,5 \text{ гс}$ ) и число линий спектра служат доказательством в пользу правильности идентификации рассматриваемого ион-радикала, как  $\text{PO}_3^{2-}$ .

Спектр описывается гамильтонианом аксиальной симметрии:

$$\hat{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y).$$

Аксиальность спектра этого центра указывает на слабое влияние внешнего окружения и на то, что неспаренный электрон находится на сравнительно небольшой протяженности. Следовательно, можно считать, что центр  $\text{PO}_3^{2-}$  является изолированным радикалом и поэтому, представляет определенный интерес сравнить результаты теорети-

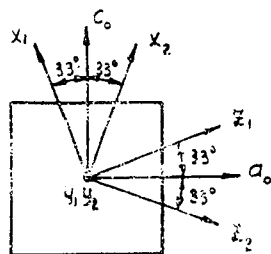


Рис. 4. Направления главных осей  $g$ -тензора ион-радикала  $\text{PO}_3^{2-}$ .



ческого расчета данного центра с экспериментальными данными.

Расчет производился полуэмпирическим расширенным методом Хюккеля молекулярных орбиталей (МО) на ЭВМ типа М-222 по программе, с помощью которой рассчитываются энергии МО, коэффициенты разложения МО по базисным орбиталям, энергии электронных переходов, а также малликовские электронные заселенности на атомах и связях в основном и возбужденных состояниях молекул [4].

Исходной информацией к программе служат число атомов, составляющих радикал, их декартовы координаты  $x$ ,  $y$  и  $z$ , типы орбиталей, значения эффективных квантовых чисел, слейторовские экспоненты  $\mu$  и потенциалы ионизации  $I_0$ . Координаты вычислялись из предположения, что симметрия центра  $C_{3v}$ , угол  $\widehat{OP\dot{O}} = 110^\circ 40'$  и расстояние  $P - O$  равно  $1,56 \text{ \AA}$ .

В качестве базисных орбиталей (БО) выбираются орбитали валентных оболочек атомов кислорода и фосфора. Молекулярная орбиталь записывается в виде:

$$\varphi_i = \sum_{p_\mu=1}^m C_{ip_\mu} \chi_{p_\mu},$$

где  $\chi_{p_\mu}$  — базисная орбиталь на  $\mu$  атоме. Коэффициенты разложения  $C_{ip_\mu}$  МО по БО являются решениями матричного уравнения:

$$\hat{H}\hat{C} = \lambda\hat{S}\hat{C},$$

где  $\hat{H}$  — матрица эффективного одноэлектронного гамильтониана,  $\hat{S}$  — матрица перекрывания,  $\lambda$  — диагональная матрица с элементами, равными энергиям  $\epsilon_i$  МО,  $\hat{C}$  — матрица коэффициентов разложения МО по БО.

Диагональными элементами эффективного гамильтониана являются потенциалы ионизации, а недиагональные элементы определяются по формуле [5]:

$$H_{pq} = \frac{1}{2}(2 - |S_{pq}|)(H_{pp} + H_{qq})S_{pq}.$$

Потенциалы ионизации и значения экспонент для атомных орбиталей фосфора и кислорода [6—12] приведены в таблице 3.

В статье приведены два варианта расчета с различными потенциалами ионизации (табл. 3). Интересующие нас результаты расчета и данные эксперимента сведены в таблицу 4.

Вычисления  $A_{ISO}$  и  $B$  проводятся по формулам  $c_s^2 = \frac{A_{ISO}(\text{теор})}{A_{ISO}}$ ,

Таблица 3

$I_{эв}$	$P$	0	$\mu$	$P$	0
$I_s$	-17 [12]	-28,46 [10]	$\mu_s$	1,8806 [6]	2,2458 [6]
	19,2 [8]				
$I_p$	11,5 [12]	12,0 [11]	$\mu_p$	1,6288 [6]	2,2266 [6]
	9,2 [8]				
$I_d$	2,089 [9]	—	$\mu_d$	1,4 [7]	—

$c_p^2 = \frac{B_{\text{теор}}}{B^*}$ , где константы  $A_{\text{ISO}}^*$  и  $B^*$ , характеризующие СТС свободного атома, взяты из работы [3].

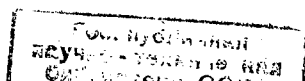
Таблица 4

$c_s$	$c_p$	$c_s^2$	$c_p^2$	$A_{\text{теор}} zc$	$B_{\text{теор}} zc$	$A_{\text{эксп}} zc$	$B_{\text{эксп}} zc$
0,395	0,706	0,1560	0,4984	567,8	102,7	478,2	95
0,37	0,66	0,1369	0,4356	497	90	478,2	95

Сравнение вычисленных и экспериментальных данных показало, что используемый метод расчета удовлетворительно описывает электронную структуру ион-радикала  $\text{PO}_3^{2-}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Хасанов, Н. М. Низамутдинов, В. М. Винокуров, — Физика минералов, вып. 3, Казань, Изд-во КГУ, 1971.
2. Л. В. Бершов, М. И. Самойлович, А. Н. Таращан, В. О. Мартиросян. — Строение молекул и квантовая химия. АН УССР, институт физхимии им. Л. В. Писаржевского, 1970.
3. П. Эткинс, М. Саймонс. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М., изд-во „Мир“, 1970.
4. Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша. Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, АН УССР, „Наукова думка“, 1969.
5. L. C. Susach — J. Chem. Phys. v. 43, s. 157, (1965).
6. Clementi, Raimondi. — J. Chem. Phys. v. 38, № 11, 2686, (1963).
7. D. V. Boyd, W. N. Lipscomb. — J. Chem. Phys. v. 48, 4968, (1968).
8. Г. Фрей. Электроны и химическая связь. М., „Мир“, 1967.
9. L. C. Susach, I. R. Linn. — J. Chem. Phys. v. 76, № 8, 2929, (1967).
10. О. П. Чаркин, М. Е. Дяткина. — ЖСХ, 6, 422, (1965).
11. Moore „Atomic energy levels N. B. S.“ Circular № 467, Washington (1952).
12. M. Pelavin, D. Hedrickson. — J. Phys. Chem. v. 74, № 5, 1116, (1970).



## ЭПР ИОНОВ $Fe^{3+}$ , $Mn^{2+}$ И НЕКОТОРЫХ РАДИАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В ЦИРКОНЕ

В природных кристаллах циркона к настоящему времени изучен электронный парамагнитный резонанс примесных групп  $Gd^{3+}$  [1],  $Nb^{4+}$  [2],  $Er^{3+}$  [3],  $Tb^{4+}$  [4],  $Ti^{2+}$  [5] и радиационные парамагнитные центры [6–9]. Настоящее сообщение посвящено изучению ЭПР примесных ионов группы железа  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ , а также некоторых радиационных центров. Структура ортосиликата циркония  $ZrSiO_4$  ( $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$ ) подробно описана в работе [8]. Каждый ион  $Zr^{4+}$  окружен восемью ионами  $O^{2-}$  групп  $SiO_4$ . Среднее расстояние  $Si-O$  в тетраэдре  $SiO_4 - 1,61 \text{ \AA}$ . Многогранник  $ZrO_8$  и тетраэдр  $SiO_4$  характеризуются точечной группой  $D_{2d}$ . Интересующие нас структурные данные о частных позициях пространственной группы  $D_{4h}^{19}$  представлены в таблице 1 [10].

Таблица 1

$\alpha$	$a, b$	$c, d$	$e$	$f$	$g$	$h$	$i$
$G_x$	$D_{2d}$	$C_{2h}$	$C_{2v}$	$C_2$	$C_2$	$C_5$	$C_1$
$K_x/K_M$	2/1	4/4	4/2	8/4	8/4	8/4	16/8
ОСИ	$\begin{matrix} + + + \\ (+ +) + \end{matrix}$	$+ - -$	$+ + +$	$+ - -$	$(+) - -$	$+ - -$	$- - -$

Здесь  $\alpha$  — система правильных точек,  $G_x$  — точечная симметрия системы правильных точек,  $K_x$  — кратность парамагнитных центров,  $K_M$  — магнитная кратность парамагнитных центров, наблюдаемая в экспериментах. Знак „+“ означает совпадение осей кристаллического поля (главных осей  $g$ -тензора) с кристаллографическими направлениями. Для исследования использовались крупные ( $\sim 0,5 \text{ см}$ ) монокристаллы и мелкозернистые монофракции циркона из протолочек.

Спектр ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  изучался на видеоспектрометре на частоте 34,4 Гц и на РЭ—1301 при температурах 300° К и 77° К,  $\text{Mn}^{2+}$  и радиационные центры изучались при температурах 300° К на РЭ—1301.

### Экспериментальные результаты:

#### а). Ионы $\text{Fe}^{3+}$ .

Изучение спектра и его угловой зависимости показало, что он обязан ионам трехвалентного железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $^6\text{S}$ ). Ширина, число и угловая зависимость линий дала возможность разделить весь спектр на две части, приписанные ионам  $\text{Fe}^{3+}$ , находящимся в разных позициях.

Первая часть представлена более широкими линиями поглощения (FeI), чем вторая часть (FeII), (таблица 2). В таблице 2 приведены резонансные значения магнитного поля при ориентациях  $H \parallel [001]$  ( $H \parallel z$ ) и при  $H \perp z$  ( $H \parallel [110]$ ) для частоты 34,42 Гц и  $T = 77^\circ \text{K}$ , где в скобках указаны идентификации линий исходя из условий сильных полей для каждой ориентации.

Магнитная кратность каждого из спектров равна 1. Как видно из таблицы 1, магнитной кратностью равной единице обладают позиции (а) и (б). Соответственно этому, следует считать, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают позиции (а) и (б), изоморфно замещая ионы  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Si}^{4+}$ .

Спектр каждого иона в соответствии с симметрией позиций (а) и (б) описывается спин-гамильтонианом вида:

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} b_4^0 O_4^0 + \frac{1}{60} b_4^4 O_4^4.$$

Для предварительной идентификации линий, указанных в таблице 2, была снята угловая зависимость спектра при вращении кристалла в плоскости (110). Для нахождения параметров спин-гамильтониана были использованы значения магнитного поля из ориентаций  $H \parallel z$  и  $H \perp z$ . Если пренебречь  $b_4^4$  (в предположении, что  $b_2^0 \gg b_4^4$ ), то гамильтониан при  $H \parallel z$  будет иметь только диагональные члены, которые дают следующие выражения для уровней энергии:

$$\epsilon_{5/2} = 10/3 b_2^0 + b_4^0 + 5/2 g_{\parallel} \beta H$$

$$\epsilon_{3/2} = -2/3 b_2^0 - 3 b_4^0 + 3/2 d_{\parallel} \beta H$$

$$\epsilon_{1/2} = -8/3 b_2^0 + 2 b_4^0 + 1/2 g_{\parallel} \beta H$$

$$\epsilon_{-1/2} = -8/3 b_2^0 + 2 b_4^0 - 1/2 g_{\parallel} \beta H$$

$$\varepsilon_{-3/2} = -2/3b_2^0 - 3b_4^0 - 3/2g_{\parallel}\beta H$$

$$\varepsilon_{-5/2} = 10/3b_2^0 + b_4^0 - 5/2g_{\parallel}\beta H.$$

Таблица 2

$H \parallel z$		$H \perp z$	
$\text{Fe}^{3+} \text{ (I) } zc$	$\text{Fe}^{3+} \text{ (II) } zc$	$\text{Fe}^{3+} \text{ (I) } zc$	$\text{Fe}^{3+} \text{ (II) } zc$
17611,1 ( $-3/2 \rightarrow -1/2$ )	12277,8 ( $-1/2 \rightarrow 1/2$ )	17999,9 ( $3/2 \rightarrow 5/2$ )	10829,3 ( $-1/2 \rightarrow 1/2$ )
12270,1 ( $-1/2 \rightarrow 1/2$ )	6842,5 ( $-3/2 \rightarrow -5/2$ )	13831,8 ( $1/2 \rightarrow 3/2$ )	7542,2 ( $-3/2 \rightarrow -1/2$ )
6911,4 ( $1/2 \rightarrow 3/2$ )	2612,6 ( $1/2 \rightarrow 3/2$ )	11260,6 ( $1/2 \rightarrow -1/2$ )	5838,1 ( $-5/2 \rightarrow -3/2$ )
1493,5 ( $3, 2 \rightarrow 5/2$ )		9345,1 ( $-3/2 \rightarrow 1/2$ )	4421,8 ( $-3/2 \rightarrow 1/2$ )
		7813,7 ( $-5/2 \rightarrow -3/2$ )	1406,8 ( $-5/2 \rightarrow -1/2$ )
		4629,4 ( $-3/2 \rightarrow 1/2$ )	
		4201,0 ( $-1/2 \rightarrow 5/2$ )	1325,3 ( $-5/2 \rightarrow 1/2$ )

Отсюда  $g_{\parallel} = \frac{g_p H_p}{H_{(-1/2 \rightarrow 1/2)}}$  и  $[H_{(-3/2 \rightarrow -1/2)} + H_{(1/2 \rightarrow 3/2)}]/2 = H_{(-1/2 \rightarrow 1/2)}$ .

При помощи этих формул были оценены значения параметров  $b_2^0$ ,  $b_4^0$  и  $g_{\parallel}$ . Эти оценочные результаты были уточнены на вычислительной машине „Наири“. Уточненные параметры спин-гамильтониана и величины начальных расщеплений приведены в таблице 3.

Таблица 3

$\text{Fe}^{3+} \text{ (I) } T = 77^\circ \text{ K}$	$\text{Fe}^{3+} \text{ (II) } T = 77^\circ \text{ K}$
$b_2^0 = 2694,2 \text{ } zc$	$b_2^0 = 4795,1 \text{ } zc$
$b_4^0 = 5,5 \text{ } zc$	$b_4^0 = -15,0 \text{ } zc$
$b_4^4 = -50 \text{ } zc$	$b_4^4 = -200 \text{ } zc$
$g_{\parallel} = g_{\perp} = 2,0048$	$g_{\parallel} = g_{\perp} = 2,0036$
$\Delta_1 = 30,302 \text{ } \Gamma zc$	$\Delta_1 = 53,621 \text{ } \Gamma zc$
$\Delta_2 = 15,043 \text{ } \Gamma zc$	$\Delta_2 = 27,105 \text{ } \Gamma zc$

Чтобы оценить температурную зависимость начальных расщеплений из резонансных значений магнитного поля при  $H \parallel z$  ( $T = 300^\circ \text{K}$ ) были определены значения  $b_2^0 = 2455,6 \text{ гс}$ ,  $b_4^0 = 4,5 \text{ гс}$  для  $\text{Fe}^{3+} (\text{I})$  и  $b_2^0 = 4696 \text{ гс}$ ,  $b_4^0 = -14 \text{ гс}$  для  $\text{Fe}^{3+} (\text{II})$ . Так как начальные расщепления слабо зависят от  $b_4^0$ , значения  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  при  $T = 300^\circ \text{K}$  были вычислены с учетом только  $b_2^0$  и  $b_4^0$ . Оказалось, что для  $\text{Fe}^{3+} (\text{I})$   $\Delta_1 = 27,61$ ,  $\Delta_2 = 13,72$ , а для  $\text{Fe}^{3+} (\text{II})$   $\Delta_1 = 52,68$ ,  $\Delta_2 = 26,61 \text{ Гц}$ .

Для параметров спин-гамильтониана, приведенных в таблице 3, ход энергетических уровней от значений магнитного поля при  $H \perp z$  приведен на рис. 1 и указаны экспериментально наблюдаемые переходы на частотах  $\sim 34$  и  $\sim 9 \text{ Гц}$ .

#### б) ИОН $\text{Mn}^{2+}$ .

ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$  наблюдался в метамиктном цирконе и в мелкозернистой фракции циркона, выделенной из миаскита. В метамиктном цирконе спектр  $\text{Mn}^{2+}$  представлен шестью сравнительно широкими ( $\sim 35 \text{ гс}$ ) линиями равной интенсивности. Спектр изотропный ( $g = 2,006$ ,  $A = 86,8 \text{ гс}$ ). После двенадцатичасового отжига при  $t \sim 1000^\circ \text{C}$  линии сужаются. Последнее показывает, что часть образца переходит из метамиктного состояния в поликристаллическое (спектр остается изотропным).

Спектр  $\text{Mn}^{2+}$  в порошке циркона из миаскита также представлен шестью широкими изотропными линиями и описывается параметрами  $g = 2,005$ ,  $A = 95,5 \text{ гс}$ .

#### в) Радиационные центры

Парамагнитные дефектные центры наблюдались в мелкозернистых фракциях циркона. Фракция из миаскита содержит ион-радикалы  $\text{SiO}_2^-$  и  $\text{SiO}_3^{3-}$  [9], характеризующиеся  $g$ -факторами:  $g_x = 1,992$ ,  $g_y = 1,996$ ,  $g_z = 2,006$  и  $g_x = 1,999$ ,  $g_y = 2,001$ ,  $g_z = 2,006$ . В фракции из биотитового гранита, наряду с вышеописанными спектрами ион-радикалов  $\text{SiO}_2^-$  и  $\text{SiO}_3^{3-}$ , наблюдаются слабые линии с  $g = 2,01$  и  $2,008$ , которые судя по величине  $g$ -фактора принадлежат дырочному центру  $\text{O}^-$ . В фракции из инъекционного гнейса спектр представлен линиями, имеющими значения  $g$ -фактора:  $g = 1,955$ ,  $1,967$ ,  $1,992$ ,  $1,982$ ,  $1,995$ ,  $2,001$ . Из этих линий можно выделить спектр, состоящий из трех линий с  $g_x = 1,955$ ,  $g_y = 1,967$ ,  $g_z = 1,982$ . Чтобы приписать этот спектр определенному ион-радикалу, были просмотрены и монокристаллические образцы циркона. Было установлено, что подобный спектр наблюдается во всех исследованных образцах (разница лишь в интенсивности). Поэтому присутствие этого спектра, кажется, разумным связать с ион-радикалом, образованным из основных элементов структуры типа  $[\text{Si}_n\text{O}_m]^p$  и  $[\text{Zr}_n\text{O}_m]^p$ .

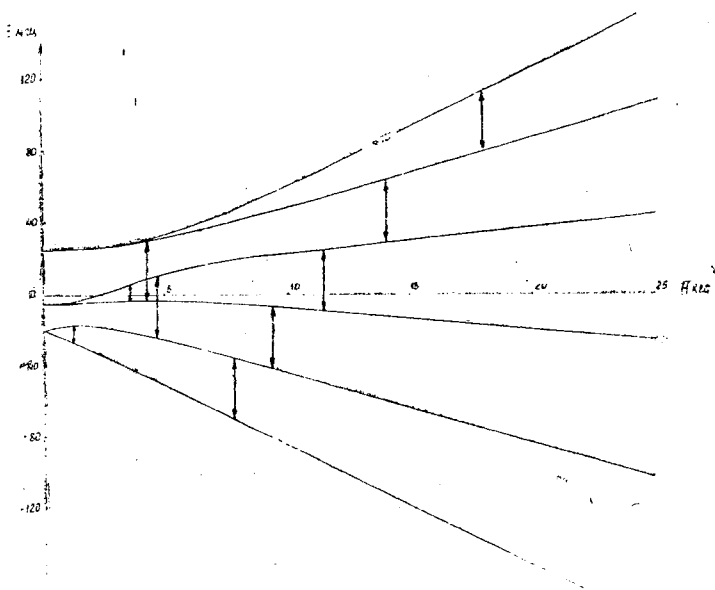


Рис. 1а. Схема уровней энергии основного состояния иона  $Fe^{3+}$  для комплекса  $FeO_4$  ( $H \perp z$ ). Показаны экспериментально наблюдаемые переходы на частотах 9 и 34 Гц.

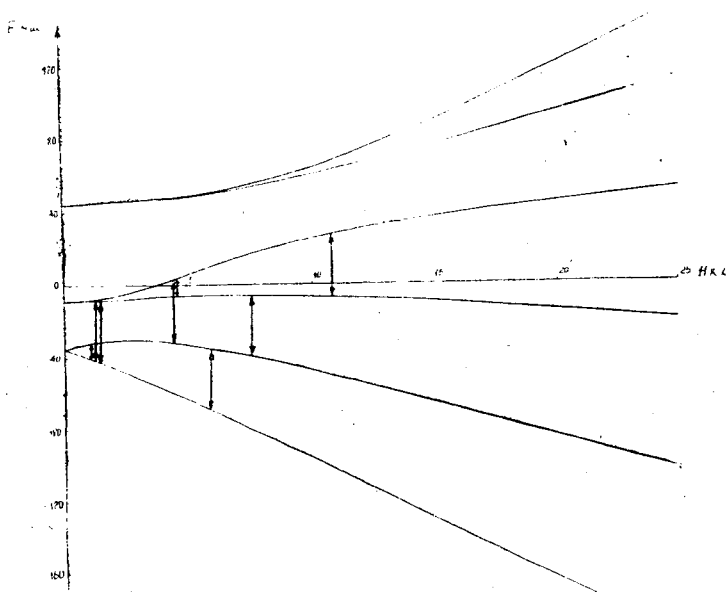


Рис. 1б. Схема уровней энергии основного состояния иона  $Fe^{3+}$  для комплекса  $FeO_3$  ( $H \perp z$ ). Показаны экспериментально наблюдаемые переходы на частотах 9 и 34 Гц.

Так как радикалы  $\text{SiO}_2^-$ ,  $\text{SiO}_3^{3-}$  изучены, и их  $g$ -факторы сильно отличаются от вышеприведенных значений, то этот спектр можно приписать дефектному центру типа  $[\text{Zr}_n\text{O}_m]^p$ . В порошке из метамиктного циркона обнаружен спектр из трех линий, характеризующихся  $g_1 = 2,000$ ,  $g_2 = 2,008$ ,  $g_3 = 2,035$ . Исходя из этих величин, этот спектр можно приписать связанному  $\text{O}^-$ .

### Обсуждение результатов

Из приведенных экспериментальных данных особый интерес представляет спектр ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Анализ структуры циркона показывает, что многогранник  $\text{ZrO}_6$ , состоящий из двух вложенных друг в друга тетраэдров, сильнее искажен, чем тетраэдр  $\text{SiO}_4$ . На основании этого спектр иона  $\text{Fe}^{3+}$  (II) можно отнести изоморфному замещению  $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , а спектр иона  $\text{Fe}^{3+}$  (I) — замещению  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  [III].

Интересно отметить, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  (I) и  $\text{Fe}^{3+}$  (II) замещают элементы, ионные радиусы которых сильно отличаются друг от друга. Это обстоятельство легче всего объяснить на основе системы ионноатомных радиусов, предлагаемой в [12], а также [13, 14]. В этой системе кислороду приписывается радиус, равный  $r_0 = 0,50 \text{ \AA}$ , кремнию  $r_{\text{Si}} = 1,16 \text{ \AA}$ , цирконию  $r_{\text{Zr}} = 1,59 \text{ \AA}$ . Радиусы ионов железа определяются в зависимости от типа связи:  $1,23 \text{ \AA}$  в атомной (металлической или ковалентной) связи, а  $1,63 \text{ \AA}$  — для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , участвующих в ионной связи. Сравнение величин радиусов Si, Zr и  $\text{Fe}^{3+}$  показывает, что при замещении  $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  ион железа участвует в ионной связи, а при замещении  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  участвует в ковалентной связи. При ионной связи [11] участвуют  $4p$ -уровни и радиус иона  $\text{Fe}^{3+}$  определяется размерами  $4p$  оболочки ( $r = 1,63 \text{ \AA}$ ). Замещая  $\text{Si}^{4+}$ , ион  $\text{Fe}^{3+}$  участвует в ковалентной связи, т. е. все  $d$ -уровни непосредственно участвуют в образовании связи. При этом конфигурация сильнее возмущается, чем при ионной связи. Действительно, валентные электроны, участвующие в ионной связи через  $p$ -уровни, сильнее оттянуты от конфигурации  $d^5$ , и парамагнитная система электронов ( $d^5$ ) меньше возмущается окружающими зарядами, что приводит к меньшему отклонению  $g$ -фактора от значения для свободного электрона (для чистого  $S$ -состояния), чем в случае ионной связи, что и наблюдалось на опыте.



## ЛИТЕРАТУРА

1. D. R. Hutton, G. I. Group. *Britt. I. Appl. Phys.*, 15, 4, 405, 1964.
2. В. М. Винокуров, М. М. Зарипов, В. Г. Степанов, Г. К. Чиркин, Л. Я. Шекун. — *ФТТ*, 5, 7, 2034, 1963.
3. Р. М. Валишев, В. М. Винокуров, М. М. Зарипов, В. Г. Степанов. — *Геохимия*, 10, 1265, 1965.
4. D. R. Hutton, R. I. Milne. *I. Phys. C. Solid State Phys.*, 2, 2, 2297, 1969.
5. Л. В. Бершов. — *«Геохимия»*, 1, 48, 1971.
6. O. Matsumura, H. Koga. — *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 409, 1962.
7. М. И. Самойлович, А. И. Новожилов, Г. П. Барсанов. — *«Геохимия»*, 4, 494, 1968.
8. В. М. Винокуров, Н. М. Гайнуллина, Л. А. Евграфова, Н. М. Низамутдинов, А. Н. Суслина. — *«Кристаллография»*, 16, 2, 318, 1971.
9. В. М. Винокуров, Н. М. Гайнуллина, Н. М. Низамутдинов. — *Физика материалов*, вып. 3. Казань, Изд-во КГУ, 1971.
10. М. Л. Мельман. Автореферат кандидатской диссертации. М., 1968.
11. В. И. Лебедев. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Изд-во ЛГУ, 1969.
12. I. C. Slater. — *J. Chem. Phys.* 41, 10, 3199, 1964.
13. I. T. Waber, Don T. Cromer. — *J. Chem. Phys.* 42, 12, 4116, 1965.

*Н. М. ГАЙНУЛЛИНА, Н. М. НИЗАМУТДИНОВ, В. М. ВИНОКУРОВ*

## **К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗОМОРФНОГО ВНЕДРЕНИЯ ИОНОВ $Mn^{2+}$ В СТРУКТУРУ НИТРАТА АММОНИЯ $NH_4NO_3$**

Изучение полиморфных превращений, претерпеваемых кристаллами, представляет значительный интерес. Обычно превращения между полиморфными модификациями осуществляется через фазовые переходы. Как известно [1], возможны два типа фазовых переходов: фазовые переходы I и II рода. Фазовые переходы II рода (или точки Кюри или  $\lambda$ -точки) обладают двумя характерными особенностями. Во-первых, в точках фазовых переходов скачкообразные изменения симметрии (расположения атомов в решетке, либо свойств, связанных с симметрией) сопровождаются непрерывным изменением термодинамических величин, характеризующих кристалл (энергия, энтропия, объем и т. д.), хотя производные от последних испытывают скачок (проводимость, сжимаемость, теплоемкость и т. д.). Во-вторых, симметрия фазы по одну сторону точки перехода выше симметрии фазы по другую сторону перехода, в отличие от фазовых переходов I рода, где симметрия фаз не связана между собой. Сложными фазовыми переходами II рода обладает кристалл нитрата аммония  $NH_4NO_3$  (таблица 1) [2—5]. На рис. 1 показаны графически пять фаз, которые возможны в нитрате аммония при обычных давлениях. (Впервые указал на возможность такой зависимости Ландау [1]). В точке 0 все фазы являются тождественными — точка непрерывного перехода. Фаза 1 имеет наиболее высокую симметрию. Фазы 2 и 5 имеют одинаковую симметрию, симметрии фаз 3 и 4 соответственно совпадают. Как видно из таблицы 1, увеличение температуры сопровождается повышением симметрии, кроме 5 фазы, симметрия которой повышается с понижением температуры. Кристаллы  $NH_4NO_3$  гигроскопичны, легко растворяются в воде, поэтому редко встречаются в природе. Искусственно получаемые кристаллы в большинстве случаев несовершенны, и в них обычно присутствуют включения маточного раствора. Из литературных данных [2—4] следует, что температуры фазовых переходов

зависят от тепловой предыстории образца и от его влажности. Цель данной работы заключалась в изучении возможных изоморфных замещений в нитрате аммония и выяснении влияния фазовых переходов на спектр ЭПР. В качестве парамагнитного иона был выбран ион  $Mn^{2+}$ , спектр которого является классическим. Кристаллы  $NH_4NO_3$  выращены медленным испарением насыщенного водного раствора при температуре окружающей среды  $15^\circ C$ . Были получены бесцветные и достаточно прозрачные кристаллы. Совершенные кристаллы получить не удалось, полученные кристаллы имели слабо выраженную тетраэдрическую огранку. В качестве примеси использовалась соль нитрата марганца  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Количество примеси в растворе контролировалось по спектру ЭПР иона  $Mn^{2+}$ , для чего в резонатор спектрографа помещались тонкие капилляры ( $\varnothing \sim 1$  мм) с исследуемой жидкостью. Контроль синтезированных кристаллов обеспечивался рентгеноскопическими методами. Дифрактограммы полученных кристаллов однозначно указывали на образование 4 орторомбической фазы нитрата аммония.

Таблица 1

Симметрия фазы	Температурный интервал ( $^\circ C$ )	Параметры ячейки ( $\text{Å}$ )			Простр группа	z	
		$a_0$	$b_0$	$c_0$			
1 Кубическая	$169^\circ - 125^\circ$		4,40		—	1	[2, 3, 5]
2 Тетрагональная	$125^\circ - 84,2^\circ$	5,74		4,95	$P4_2$	2	[2, 3, 5]
3 Орторомбическая	$84,2^\circ - 32,3^\circ$	7,06	7,66	5,80	$D_{2h}^{16} - P_{bmn}$	4	[3, 5]
4 Орторомбическая	$32,3^\circ$ до $-18^\circ$	5,75	5,45	4,96	$D_{2h}^{13} - P_{mnn}$	2	[3, 5]
5 Тетрагональная	$-18^\circ$ до $-169^\circ$	8,00		9,81	—	—	[2]

Исследования проводились на стандартном спектрометре РЭ—1301 с частотой модуляции 975 кгц. Спектр калибровался по метке от протонного датчика и по сигналу от радикала ДФПГ. Термостатирование обеспечивалось потоком воздуха, который пропусклся через нагревательный элемент

и затем по кварцевой трубке, находящейся в резонаторе. Измерение температуры производилось медь-константановой термопарой ( $\pm 5^\circ \text{C}$ ). В водном растворе соли  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  ионы  $\text{Mn}^{2+}$  образуют октаэдрический комплекс  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$  [6—9, 11]. Ион  $\text{Mn}^{2+}$  ( $3d^5-6s$ ), находящийся в кубическом поле с учетом взаимодействия электронного и ядерного спина ( $I = 5/2$ ), имеет 36 энергетических уровней, между которыми при резонансных условиях существует 30 разрешенных переходов ( $\Delta M_s = \pm 1$  и  $\Delta M_l = 0$ ).

В разбавленных растворах обычно наблюдается шесть линий, соответствующих сверхтонкому взаимодействию. При увеличении концентрации парамагнитного иона из-за увеличения диполь-дипольных взаимодействий линии уширяются и примерно при 2,3 M концентрации СТС полностью не разрешается. Наблюдается одиночная широкая линия, представляющая собой огибающую всех 30 разрешенных переходов. На рис. 2 показаны изотропные спектры ЭПР иона  $\text{Mn}^{2+}$  в растворе и кристалле нитрата аммония. Спектр описывается обычным гамильтонианом, состоящим из компонент зеемановского поля и СТС (результаты приведены в таблице 2). Используя приближения более высокого порядка можно определить положение линии для переходов  $M_s - I \rightarrow M_s$ :

$$H = H_0 - A m_l - A^2/2H_0 [I(I+1) - m_l^2 - m_l(2M_s - 1)].$$

Для изучения температурной зависимости спектров измерялась ширина всего спектра [между точками максимума первой производной от поглощения]. Оказалось, что константа сверхтонкого взаимодействия  $A$  и  $g$ -фактор слабо зависят от температуры. Исследовались спектры от кристаллов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (кривая 1), водного раствора  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (кривая 2), водного раствора нитрата аммония, из которого был выращен кристалл (кривая 3). Все кривые имеют характерную точку перегиба (рис. 3), после которой наблюдается резкое уве-

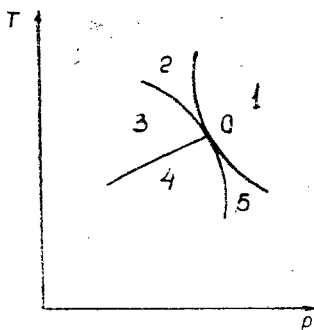


Рис. 1. Диаграмма фазовых переходов в кристалле  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

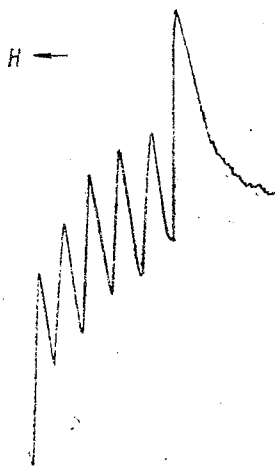


Рис. 2. Спектр ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в кристалле и водном растворе нитрата аммония.

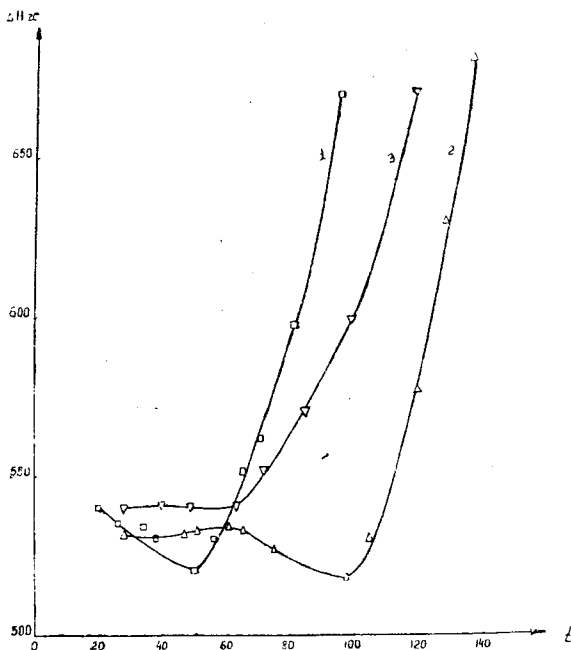


Рис. 3. Температурная зависимость спектров ЭПР ионов  $Mn^{2+}$ , где  $\square$  — кривая 1 в кристалле нитрата аммония,  $\Delta$  — кривая 2 в водном растворе,  $\nabla$  — кривая 3 в насыщенном водном растворе нитрата аммония.

личение ширины линии и исчезновение секстета. Начальное сужение, наблюдаемое на кривых 1 и 2, вызвано флуктуацией молекул растворителя [6], которая определяется временем корреляции  $\tau_c \sim \frac{\eta M}{\rho T}$ , где  $\eta$  — вязкость раствора,  $\rho$  — его

плотность,  $M$  — молекулярный вес,  $T$  — температура в градусах Кельвина. Введение избытка ионов  $NO_3^-$  заметно влияет на температурную зависимость спектра. Так для кривых 1 и 3 точка перегиба сдвинулась влево. В насыщенном водном растворе нитрата аммония число „свободных“ молекул воды, участвующих в образовании координатных оболочек комплекса  $[Mn(H_2O)_6]^{++}$ , уменьшается и поэтому в результате увеличения случайных столкновений молекул с возрастанием температуры происходит разрушение гидратных оболочек комплекса иона  $Mn^{++}$  и образование марганцевых комплексов происходит раньше, чем в водном растворе. Нагревание кристаллов (переход в 3 фазу) сопровождается их растрескиванием, в результате чего влага, которая обычно содержится в них [2, 4], удаляется. Это способствует образованию ком-

плексов марганца или адсорбции ионов  $Mn^{2+}$  на стенках пустот. Диполь-дипольные взаимодействия приводят к исчезновению секстета и уширению линии, причем температура исчезновения СТС определяется внутренней структурой раствора, концентрацией парамагнитного иона. Сравнение изотропных спектров (рис. 2), их параметров (таблица 2), температурной зависимости ширины спектра (рис. 3) позволяет предположить, что ион марганца не входит изоморфно в кристалл нитрата аммония, а находится в виде октаэдрического гидратного комплекса  $[Mn(H_2O)_6]^{++}$  в жидких включениях маточного раствора. Вероятно при данных условиях роста получить  $Mn^{2+}$ , внедренный в решетку кристалла, не представляется возможным. В работе [12] сообщалось, что под влиянием ионов-примесей происходит изменение огранки кристаллов  $NH_4NO_3$ . Это изменение, как полагают авторы, происходит в результате „ориентации ионов-примесей к наиболее быстро растущим граням кристалла, что тормозит их рост“. При уменьшении температуры ширина линии изменяется одинаково как в растворе, так и в кристалле. Секстет исчезает при  $-50^\circ C$ . Аналогичный спектр  $Mn^{2+}$  в кристалле  $NH_4NO_3$  описан в работе [10], в которой исчезновение секстета объясняется фазовым переходом из орторомбической фазы в тетрагональную. Вопрос же о форме вхождения примеси в кристалл в работе вообще не рассматривается. Проведенные нами исследования, основанные на полукачественном рассмотрении спектров ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в растворе и кристалле нитрата аммония, показали, что при стандартных условиях роста ион  $Mn^{2+}$  не входит изоморфно в решетку кристалла  $NH_4NO_3$ , а находится в жидких включениях маточного раствора.

Таблица 2

Вещество	Комплекс	$g$	$ A  (ze)$	Ссылка
$Mn(NO_3)_2$ в насыщенном водн. р-ре	$[Mn(H_2O)_6]^{++}$	2,002	95,4	наст. раб.
Кристалл $NH_4NO_3 : Mn^{++}$	$[Mn(H_2O)_6]^{++}$	2,0095	95,2	наст. раб. [10]
$MnCl_2$ водн. р-ре	$[Mn(H_2O)_6]^{++}$	2,000 2,001	95,6 95	[8] [7]
$Mn(ClO_4)_2$ ацетонитриле	$[Mn(CH_3CN)_6]^{++}$	2,003	92	[9]

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау. Сб. трудов. М., „Наука“, № 28 (1969) (ЖЭТФ, 7, 19, 1937, Phys. Zs. Sowjet. 11, 26, 1937).
2. R. N. Browns, A. C. McLaren.—Proc. Royal. Soc. (L). A286, 329, (1962).
3. S. B. Hendricks, E. Posnjak, F. C. Kracek.—J. Amer. Chem. Soc. 54, 2766, (1932).
4. L. Michaelis de Saénz, I. C. Tessore, R. Leone.—Sch. min. pet. Mitt. 50, 2, 209, (1970).
5. R. W. Wusckoff. Crystall structure. New. York, 1932.
6. B. B. Garrett, L. O. Morgan.—J. Chem. Phys. 44, 3, 890, (1966).
7. M. Tinkham, R. Weinstein, A. F. Kip.—Phys. Rev. 84, 848, (1951).
8. Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев.—ДАН СССР, 98, 929 (1954).
9. S. I. Chan, B. M. Fung, H. Lütje.—J. Chem. Phys. 27, 2221, (1967).
10. S. D. Panday, G. C. Upreti—Chem. Phys. Lett. 3, 7, July, (1970).
11. C. C. Hinkley, L. O. Horgen.—J. Chem. Phys. 44, 898, (1966).
12. Т. В. Заболоцкий, В. К. Нелюбин.—ДАН СССР, 75, 2, 215. (1950).

М. И. САМОЙЛОВИЧ, Г. Н. БЕЗРУКОВ, В. П. БУГУЗОВ,  
Л. Д. ПОДОЛЬСКИХ

## АЗОТ В АЛМАЗЕ. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА С РАЗЛИЧНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

### ФОРМЫ ВХОЖДЕНИЯ АЗОТА КАК СТРУКТУРНОЙ ПРИМЕСИ

Как было показано работами Кайзера, Бонда и других [1—3], физической причиной наличия нескольких типов различных по своим свойствам природных алмазов является присутствие структурной примеси азота, а также формы вхождения ее в кристалл. Большая часть (98%) природных алмазов являются азотсодержащими (до 0,2 вес. % N) и по классификации относятся к типам 1a и 1b в зависимости от формы вхождения азота. Кристаллы, в которых большая часть примеси азота содержится в непарамагнитной форме, а именно в виде различных комплексов, начиная от  $N_2$  [4] до ассоциаций типа плейтелитс [5—6], относятся к типу 1a. Такие алмазы обладают характерным поглощением в УФ-области спектра и двумя группами полос поглощения в инфракрасной области: группа А—480, 1100, 1215, 1282  $см^{-1}$  и группа В—1010, 1175, 1331, 1430, 1330, 1365, 1430  $см^{-1}$ . С группой полос А коррелирует поглощение в УФ-области 2900—3100 Å, а с группой полос В—поглощение в области 4150 Å и голубая флюоресценция [1—3]. Наличие азотных ассоциаций типа плейтелитс в кристаллах типа 1a было установлено непосредственными наблюдениями таких скоплений азота методом трансмиссионной электронной микроскопии [6]. Эванс показал, что поперечные размеры плейтелитс колеблются от 200 до 1000 Å, а толщина от 2 до 9 атомных плоскостей (при этом азотные плоскости чередуются с углеродными). Концентрация азота в таких скоплениях достигает  $\sim 1,5 \cdot 10^{20} см^{-3}$ , а плотность плейтелитс составляет  $\sim 3 \cdot 10^5 см^{-3}$ .

Е. В. Соболевым с сотрудниками [4, 7] было высказано предположение, что группа полос ИК-поглощения — А обусловлена ассоциациями двух замещающих атомов азота ( $N_2$ );



тогда как полосы 1010, 1100, 1175, 13331  $\text{см}^{-1}$  ( $B_1$ ) и 330, 1365, 1430  $\text{см}^{-1}$  ( $B_2$ ) коррелируют с петлями дислокаций (ориентированными параллельно плоскости (111) и пластинчатыми сегрегатами (плейтелитсами) азотных атомов в плоскости (100) соответственно. Несмотря на привлекательность предположения, что большая часть азота в кристаллах типа 1а содержится в форме  $\text{N}_2$ , имеются некоторые данные (о них будет сказано ниже), не согласующиеся с этим предположением (например, как отметил Прайс [8], энергетическая выгодность образования плейтелитс).

Гораздо меньшая часть азотсодержащих природных алмазов ( $\sim 0,5\%$  от общего количества) относятся к типу 1b, который характеризуется наличием азота в дисперсной парамагнитной форме [9]. Следует отметить, что в большинстве алмазов типа 1а наблюдается слабый спектр ЭПР азота, следовательно, какая-то часть азота в них находится в парамагнитной дисперсной форме. Поэтому можно полагать, что большая часть алмазов относится к промежуточному типу [10].

Спектр ЭПР донорного азота в алмазе описывается спиновым гамильтонианом вида

$$H = g\beta\bar{H}S + A I_z S_z + B(I_x S_x + I_y S_y), \quad S = \frac{1}{2}, \quad I = 1$$

со следующими константами:  $g = 2,0024 \pm 0,0002$  (изотропный)  $A = 40,8$  э и  $B = 29,2$  э (СТС от  $\text{N}^{14} - S = 1$ , распространенность  $\sim 100\%$ ). Наблюдалась также СТС от изотопа  $\text{C}^{13}$  как от ближайшего атома углерода со следующими константами:  $A = 60,8$  э,  $B = 25,3$  э [11], так и от углеродов из 2 и 3 координационных сфер [12]. Вхождение азота, как примеси замещения вместо углерода, приводит к искажению (эффект Ян-Теллера) тетраэдра окружающих углеродов, в результате длина одной из связей  $\text{C}-\text{N}$  возрастает ( $\sim$  на 10% по данным СТС) по сравнению с другими, а донорный электрон большую часть времени проводит на одном из 4-х ближайших углеродов. Этот избыточный электрон размещается на антисвязывающей орбите, преобразующейся по представлению  $A_1$  (остальные три орбиты образуют невырожденный уровень  $B_1$  и дважды вырожденный уровень  $B_2$ ) [8]. Схемы уровней изолированного азота в алмазе (рис. 1) и зонная структура энергетических полос в алмазе с азотными плейтелитсами (рис. 2) подробно рассмотрены Прайсом [8]. Наличие переходов из валентной зоны кристалла на незанятые азотные уровни и переход из занятых азотных уровней в полосу проводимости сдвигает начало сильного (край) поглощения в азотсодержащих алмазах в область 3,7 е. в. (по сравнению с 5,6 е. в. в близпримесных кристаллах). Наблюдалась также СТС от изотопа азота  $\text{N}^{15}$  и описаны запрещенные переходы [12].

Кристаллы алмаза типа 1b по своим инфракрасным спектрам поглощения довольно близки к алмазам типа 1a, т. к. полосы поглощения, связанные с различными типами колебаний C—N присутствуют в обоих типах азотсодержащих алмазов. Предполагается [10, 13], что непосредственно с дисперсным азотом коррелирует полоса поглощения  $3050 \text{ \AA}$  [13], тогда как с плейтелитским азотом, по данным Е. В. Соболева и др. [7], связаны полосы-ступеньки  $2835$  и  $2680 \text{ \AA}$ .

Большая часть проведенных до настоящего времени исследований примеси азота в алмазах была посвящена природным алмазам [1—8], за исключением небольшого количества работ по изучению ЭПР азота в синтетических алмазах [9, 14]. Подавляющее большинство синтетических алмазов (за некоторым исключением, о чем речь пойдет ниже) относятся к типу 1b, т. е. содержат азот в парамагнитной форме [11]. Как правило, ширина линий ЭПР азота в синтетических алмазах на порядок, а то и на два больше ширины линий ЭПР в природных алмазах, что связано с несовершенством этих кристаллов и наличием различного рода включений [12—14]. Лишь сравнительно недавно [15] удалось получить искусственные алмазы с полушириной линий ЭПР, сравнимой с природным ( $\Delta H \sim 0,3—0,5 \text{ э}$ ). К отдельной подразновидности относятся синтетические алмазы, полученные с примесью В и Al. Такие кристаллы характеризуются присутствием азота в виде комплексов VN или AlN соответственно, т. е. в непарамагнитной форме, причем если примесь В или Al вводится в шихту в небольшом количестве ( $< 1$  вес. %), то какая-то часть азота в кристалле находится в дисперсной парамагнитной форме [16]. Присутствие азота в таких кристаллах фиксируется, как непосредственно по наличию соответствующих полос поглощения в ИК-области спектра, так и косвенно методом термолюминесценции [16]. Изучение таких алмазов методом термолюминесценции показало, что вхождение азота в форме VN сопровождается образованием приблизительно тех же электрон-захватывающих ловушек, что и в обычных безборовых азотсодержащих алмазах.

Наблюдавшиеся как в природных, так и в синтетических алмазах, комплексы Al—N могут рассматриваться как модифицированные доноры. Действительно, энергия связи Al-акцептора составляет  $\sim 0,37 \text{ e. v.}$ , а энергия связи донорного N-центра  $\sim 4 \text{ e. v.}$  [17]. Согласно Дину [17, 18] система полос N3 ( $3840, 3940, 4030, 4150 \text{ \AA}$ ) и система полос N9 (в области  $2250—2400 \text{ \AA}$ ) связаны с нейтральными и отрицательно ионизированными комплексами Al—N. Некоторые из этих полос поглощения очень узкие (ширина определяется временем жизни возбужденного состояния) и относятся к так

называемым нуль-фононным переходам, т. е. к переходам, при которых поглощение фотонов происходит без передачи энергии фононным колебаниям решетки [18]. По данным поляризационной люминесценции, центр, ответственный за систему полос N3, имеет тригональную симметрию (ось симметрии параллельна (111)) и основная полоса поглощения (4150 Å) представляет собой переход из основного невырожденного состояния типа  $A_1$  в возбужденное вырожденное состояние типа  $E$ . Подробно природа центров N3 и N9 на основании изучения люминесценции и измерений фотоприводимости рассмотрена в работах Дина и др. [17—20]. Следует отметить, что группа полос  $B$  в ИК-области спектра при больших концентрациях азота (в плеителитах) коррелирует по интенсивности с системой полос N3, а при малых концентрациях азота с системой полос N9. В синтетических алмазах также наблюдалась система полос, близких по положению в спектре к системе N9 [20]. Имеется еще один тип синтетических алмазов, которые также не относятся к чистому типу 1b — это кристаллы, синтезированные с добавками азота, специально введенными в систему, из которой идет рост. Как было показано [21—22], по спектрам ЭПР в таких алмазах фиксируется присутствие комплексов  $N_2$ , наряду с азотом в обычной дисперсной парамагнитной форме.

Беспримесные природные алмазы, а также алмазы с полупроводниковыми свойствами (проводимость  $p$ -типа и характерная голубая окраска) относятся к типам IIa и IIb соответственно. В таких кристаллах отсутствуют характерные для азотсодержащих алмазов полосы поглощения в ИК и УФ-областях спектра. В полупроводниковых алмазах наблюдался спектр ЭПР центра вблизи акцептора  $p$ -типа со следующими константами спин гамильтониана:

$$S = 1/2, \quad g = 2,0030 \pm 0,00003, \quad \Delta H \sim 0,3 \text{ э}$$

никакой СТС не наблюдалось [23]. Смит, Геллес и Сорокин [23] сообщали о наблюдении спектра ЭПР центра, представляющего собой дырку на связи Al—C (наблюдалась СТС от изотопа  $Al^{27}$ ). Вентаузу и Бовенкерку удалось получить синтетические алмазы с проводимостью  $p$ -типа, причем некоторые из них имели голубую окраску. Такие кристаллы образовывались при синтезе из системы углерод—никель с добавкой бора, либо при высоких температурах (800—1000°C) и давлениях, выдерживанием неокрашенных кристаллов в боре или карбиде бора [24].

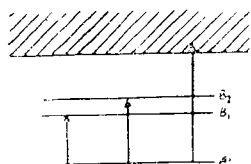
Рассмотрим кратко тепловые дефекты, возникающие в азотсодержащих алмазах как при росте, так и под действием того или иного вида ионизирующей радиации. Следует отметить, что облучение алмазов протонами, нейтронами, быстрыми

ми электронами приводит к окрашиванию их в зеленый цвет, переходящий после дополнительного отжига таких кристаллов в золотисто-коричневый или желтый [25]. Дайер и де Приз сообщали [26], что по их данным, облучение алмазов типа 1a электронами с энергией  $E > 0,8$  м. в. генерирует система полос оптического поглощения ND-1 в области  $3950 \text{ \AA}$  (3,1 e. v.) —  $3262 \text{ \AA}$  (3,8 e. v.) с характерной [26] колебательной структурой. Предполагается, что это поглощение обусловлено междуузельным углеродом  $C^\circ$  вблизи азотных плейтелитс (аналогичная система полос ND-2 в алмазах типа 1b связана с дефектом  $C^\circ$  вблизи одиночного азота [26]).

Наряду с междуузельным углеродом, ионизирующая радиация генерирует вакансии углерода [26]. Так предполагается, что система полос оптического поглощения в области  $5032 \text{ \AA}$  (2,464 e. v.) —  $5462 \text{ \AA}$  (2,27 e. v.) связана с дефектом вблизи азотных плейтелитс, система полос в области  $6195 \text{ \AA}$  (2,001 e. v.) —  $6494 \text{ \AA}$  (1,909 e. v.) с комбинацией дефектов  $V^- + C^+$  вблизи азотных плейтелитс [27, 28]. Кроме того, в азотсодержащих алмазах наблюдались полосы поглощения, которые были приписаны изолированному  $C^\circ$  (полоса GR-1 в области  $7411 \text{ \AA}$ ) и большое количество других полос GR-2, GR-3, GR-4, GR-5, GR-6, GR-7, GR-8, R9, R10, H1, H2, H5, H6, H7, H8, H9, H10, H11, H12, H13, H14, H16, H17, H18 (в обозначениях Кларка и Дайера [27]), происхождение которых неясно и природа соответствующих центров не установлена. Ясно, что облучение генерирует нейтральные, положительно заряженные вакансии и атомы междуузельного углерода не только по отдельности, но и в комбинациях как друг с другом, так и с азотными дефектами различного типа. Из идентифицированных полос поглощения [27] отметим систему полос R11: 3110, 3070, 3020, 2860,  $2680 \text{ \AA}$ , которая представляет собой полосу поглощения с колебательной структурой для перехода  ${}^1A_1 \rightarrow {}^4F$  в отрицательно заряженной вакансии углерода  $V^-$  и систему полос H3, 4. Эта система полос в области  $4587$ — $5079 \text{ \AA}$  (также с колебательной структурой) наблюдалась в алмазах типа I после облучения электронами и отжига при температуре  $700$ — $900^\circ \text{C}$ . Кларк и Дайер приписали это поглощение ассоциации нейтрального междуузельного углерода и вакансии ( $C^\circ + V$ ) вблизи азотных плейтелитс.

Следует отметить, что дополнительный отжиг (при  $T \sim 500^\circ \text{C}$ ) облученных кристаллов изменяет как количественные соотношения концентраций дефектов различного типа, так и приводит к образованию новых. Этому вопросу посвящена большая работа Кларка и др. [27]. Наиболее простые

плоская проводимости



валентная плоская

Рис. 1. Схема электронных уровней изолированного атома азота в алмазе.

концентрацией азота. Дайером [3] было высказано предположение, что в природных условиях алмазы типа 1b превращались в алмазы типа 1a за счет миграции дисперсного азота и конденсации его в плейтелитсы. Однако опыты [29] по выдерживанию природных и синтетических кристаллов в графитовой среде при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$  и давлении  $\sim 55$  кбар показали, что при этих условиях [29] происходит „рассасывание“ азотных комплексов и увеличивается содержание азота в дисперсной парамагнитной форме. Кроме того было показано, что при этих условиях в азотсодержащих кристаллах происходит образование дефектов типа вакансий и междуузельного углерода, что проявляется в увеличении оптического поглощения в УФ-области спектра и в изменении цвета кристаллов с желтого на зеленый. Между тем обработка беспримесных (безазотных) кристаллов алмаза не изменяет их окраску. Исходя из результатов этих опытов и учитывая, что при низких температурах миграция атомов в кристаллах затруднена, можно высказать предположение, что азотные плейтелитсы являются первичными образованиями. Такая форма захвата примесей N растущим кристаллом уже неоднократно обсуждалась, например, для кристаллов щелочных галогенидов [30]. Одним из необходимых условий захвата примесей в такой форме является ее большое содержание в системе. Насколько концентрация примеси должна быть велика, очевидно, можно сказать лишь проведя соответствующие опыты на синтетических алмазах. Другим необходимым условием образования плейтелитс являются малые скорости роста [30].

из перечисленных тепловых дефектов возникают непосредственно при росте. Действительно, вхождение примеси азота должно сопровождаться образованием соответствующего количества углеродных вакансий (наиболее естественный способ зарядовой компенсации). Об этом, в частности, свидетельствует меньший удельный вес алмазов типа I по сравнению с алмазами типа II [1]. Образование различных электрон-захватывающих дефектов следует и из многочисленных данных по термолюминесценции [10].

Представляет значительный интерес нахождение примесного азота в алмазах в форме пластинчатых скоплений (плейтелитс) со значительной локальной

концентрацией азота. Дайером [3] было высказано предположение, что в природных условиях алмазы типа 1b превращались в алмазы типа 1a за счет миграции дисперсного азота и конденсации его в плейтелитсы. Однако опыты [29] по выдерживанию природных и синтетических кристаллов в графитовой среде при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$  и давлении  $\sim 55$  кбар показали, что при этих условиях [29] происходит „рассасывание“ азотных комплексов и увеличивается содержание азота в дисперсной парамагнитной форме. Кроме того было показано, что при этих условиях в азотсодержащих кристаллах происходит образование дефектов типа вакансий и междуузельного углерода, что проявляется в увеличении оптического поглощения в УФ-области спектра и в изменении цвета кристаллов с желтого на зеленый. Между тем обработка беспримесных (безазотных) кристаллов алмаза не изменяет их окраску. Исходя из результатов этих опытов и учитывая, что при низких температурах миграция атомов в кристаллах затруднена, можно высказать предположение, что азотные плейтелитсы являются первичными образованиями. Такая форма захвата примесей N растущим кристаллом уже неоднократно обсуждалась, например, для кристаллов щелочных галогенидов [30]. Одним из необходимых условий захвата примесей в такой форме является ее большое содержание в системе. Насколько концентрация примеси должна быть велика, очевидно, можно сказать лишь проведя соответствующие опыты на синтетических алмазах. Другим необходимым условием образования плейтелитс являются малые скорости роста [30].

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА

Как отмечалось выше [22], практически все синтетические алмазы по приведенной классификации относятся к типу Ib, т. е. к кристаллам, в которых примесь азота находится в дисперсном парамагнитном состоянии. Исходя из предположения, что азотные ассоциации различного типа являются первичными образованиями можно было попытаться получить алмазы с повышенным содержанием примеси азота введением его в систему, в которой идет рост. Отметим, что ранее уже сообщалось о выращивании кристаллов алмазов с повышенным содержанием азота (были получены алмазы с концентрацией  $N \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), хотя и не приводилось данных о способе введения [21]. Подведение газообразного азота в камеру роста и синтез при повышенном парциальном давлении азота является технически трудной задачей. Поэтому было естественным ввести азот путем добавления в шихту различных нитридов.

Как известно [22], вхождение примеси азота в алмаз сопровождается образованием определенных типов электронзахватывающих центров [10, 22], которые фиксируются методом термолюминесценции. В тех случаях, когда примесь азота в синтетических кристаллах находится в виде непарамагнитных комплексов (эти комплексы будут рассмотрены ниже) метод термолюминесценции, наряду с инфракрасной спектроскопией оказался наиболее удобным и простым для качественного определения вхождения азота.

В первую очередь изучалось влияние таких добавок как бор и алюминий на вхождение примеси азота [22]. Было установлено, что по мере увеличения бора и алюминия в шихте интенсивность сигнала ЭПР линий, связанных с азотом в синтезированных кристаллах уменьшается (рис. 3). Начиная с определенных добавок этих примесей в шихту ( $\sim 0,5$  вес. % для B и  $\sim 1$  вес. % для Al), спектр ЭПР азота в синтезированных кристаллах не наблюдается. Синтезированные в таких условиях алмазы имеют очень большую интенсивность термовысвечивания и обладают фосфоресценцией, в отличие от обычных алмазов. Хотя введение бора и алюминия не влияет на „цветность“ и положение по температуре пика термолюминесценции ( $115^\circ \text{C}$ ), характерным является его существен-

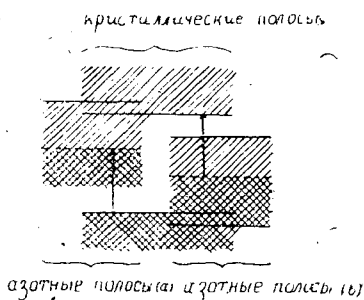


Рис. 2. Зонная структура энергетических полос в алмазе типа Ia.

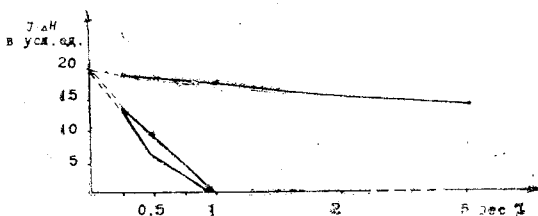


Рис. 3. Зависимость содержания парамагнитного азота в синтетических алмазах от содержания бора, алюминия и индия в шихте.

ное увеличение [22]. Кроме того оказалось, что по характеру инфракрасных спектров поглощения боровые кристаллы относятся к азотсодержащим алмазам [22]. Это позволило высказать предположение [22], что в этом случае азот находится в кристаллах в виде непарамагнитных комплексов BN и AlN (при этом изоморфно замещаются два соседних атома углерода). Выше уже отмечалось, что для природных алмазов также характерны алюмоазотные комплексы [31].

Следует отметить, что алмазы, синтезированные с примесью бора и алюминия, по характеру распределения примесей относятся к типу компенсированных полупроводников [32, 33]. Удельная проводимость таких кристаллов (при концентрации В и N в кристалле  $\sim 0,05$  вес. %) составляет 10—150 *ом/см.*

На рис. 4—5 показан вид спектра ЭПР при температурах 300° К и 77° К алмазов (образец брался в виде навески весом  $\sim 0,02$  г алмазов размерами  $\sim 0,04$  мм), выращенных с добавкой в шихту алюминия  $\sim 0,25$  вес. %. Форма кривых линий

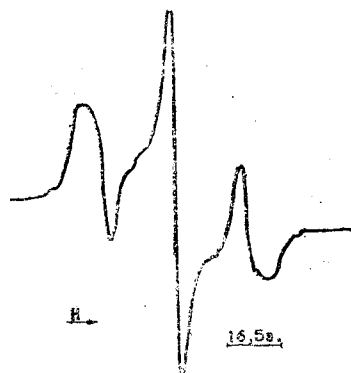


Рис. 4. Спектр ЭПР донорного азота в синтетическом алмазе с примесью Al при 295° К.

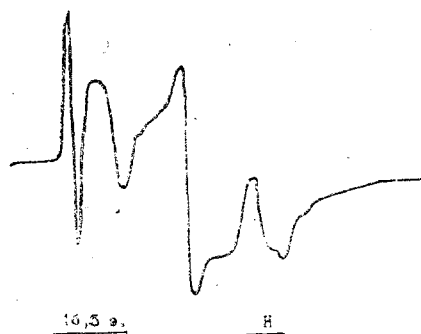


Рис. 5. Спектр ЭПР донорного азота в синтетическом алмазе с примесью Al при 77° К.

ЭПР свидетельствует о том, что в кристаллах действительно присутствуют донорные пары вблизи соответствующих акцепторных центров.

Таким образом, проведенное рассмотрение показывает, что введение в систему, из которой идет рост примесей бора и алюминия, приводит к синтезу алмазов, в которых примесь азота находится в непарамагнитной форме (комплексы BN и AlN) и составляет сотые доли вес. %. Возникает вопрос, к какому типу по существующей классификации относятся эти алмазы (как содержащие азот, но не в парамагнитной форме). Вероятнее всего их следует отнести к типу Ia, но расширив понятие ассоциаций вплоть до таких комплексов. Можно также ввести понятие о промежуточных типах алмаза [10]. Это будет логичнее и потому, что природные алмазы типа Ib, часто содержат азот не только в форме плейтелитс, но и в виде комплексов  $N_2$ .

На рис. 5 слева видна дополнительная линия ЭПР ( $g = 2,032$  изотропный), которая была приписана примеси Ni, т. к. возникает лишь при синтезе кристаллов в системе, содержащей никель [33, 34].

Кроме того, были поставлены опыты по синтезу алмазов в системе, в которую были добавлены нитриды тех металлов, которые используются в качестве растворителей — в данном случае нитрида марганца. В синтезированных кристаллах содержание примеси азота было на 1,5—2 порядка больше, чем в обычных синтетических алмазах (по данным ЭПР концентрация азота в таких кристаллах достигает  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). На рис. 6 показана зависимость содержания примеси азота по данным ЭПР от количества введенного в шихту нитрида марганца. Как ширина, так и форма кривых линий ЭПР в таких алмазах существенно отличается от аналогичных характеристик для рядовых синтетических кристаллов.

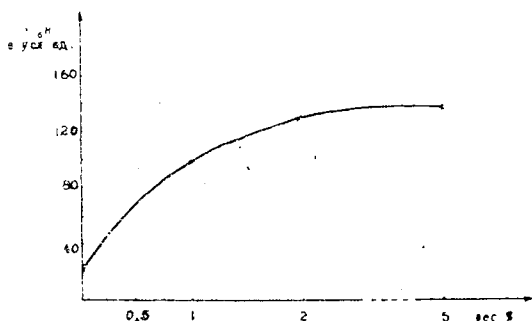


Рис. 6. Зависимость содержания парамагнитного азота в синтетическом алмазе от содержания нитрида марганца в шихте.



Как было описано для полупроводниковых кристаллов [32], наличие двух атомов ( $S = 1/2$ ) достаточно близких друг к другу приводит к тому, что в результате обменного взаимодействия возникают два электронных состояния: синглет с  $S = 0$  и триплет с  $S = 1$ . В то время, как основное синглетное состояние непарамагнитное, триплетное состояние должно давать в спектре ЭПР  $[2(I_1 + I_2) + 1]$  линий (для случая  $I_1 = \frac{5}{2}$ ,  $I_2 = 1 - 8$  линий), соответствующих  $[2(I_1 + I_2) + 1]$  различным проекциям ядерных спинов на направление постоянного магнитного поля. Однако такой простой спектр ЭПР, как было впервые отмечено Келдышем и Тратас [35], практически никогда не реализуется по следующим причинам. Когда в образец, легированный донорной примесью, вводится определенное количество акцепторной примеси, то электроны донорных центров лишь частично занимают низко расположенные акцепторные уровни. Сильное кулоновское взаимодействие между заряженными донорами и акцепторами смещают уровни настолько, что электронам энергетически выгоднее занять уровни с глубоким потенциалом, чем оставаться в состоянии  $S = 0$ , когда спины спарены, т. е. уровень с  $S = 1$  опустошается лишь частично [32]. Спинрешоточное взаимодействие приводит к тому, что электрон может переходить с одного уровня на другой, поглощая или излучая фотон, так что поглощение ядерных спинов остается неизменным. При достаточно высокой температуре возникает ситуация, когда электрон с равной вероятностью находится на каждом центре и характеризуется как бы нулевым ядерным спином. В этом случае спектр ЭПР будет состоять из одной интенсивной линии или интенсивности боковых линий СТС будут существенно меньше интенсивности средней линии. За счет дополнительного уширения линии ЭПР при достаточно высоких концентрациях примеси интенсивность линий ЭПР в целом уменьшается, а форма линии сильно искажается за счет появления новых „крыльев“.

На рис. 7—8 показаны спектры ЭПР азота в таких кристаллах (нитрида марганца было добавлено в шихту в количестве  $\sim 5$  вес. %) при температурах  $\sim 300^\circ \text{K}$  и  $77^\circ \text{K}$  соответственно. Вид спектра и форма линий ЭПР свидетельствуют, что при введении примеси азота в систему с растущими кристаллами наряду с дисперсным азотом начинают захватываться азотные комплексы типа  $\text{N}_2$ , а возможно и более сложные. Впервые такие или подобные обменные пары примесных атомов азота в алмазе были рассмотрены в работе Шульмана и др. [21].

К аналогичному выводу об образовании пар атомов азота можно прийти, изучая форму линий ЭПР в описываемых образцах алмазов. Характерная асимметрия боковых компо-

нент СТС и значительное уширение центральной линии свидетельствует о том, что мы имеем дело с суммарным спектром от N и N<sub>2</sub>-центров (а возможно и от более крупных образований), причем  $I/A \gg 1$  [21]. Следует также отметить, что, как это было ранее показано, пары, состоящие из двух очень близко расположенных атомов, могут не давать вклада в ЭПР, т. к. триплетные состояния не заселены. Именно этим можно объяснить ход кривой зависимости интенсивности сигнала ЭПР от количества введенного в шихту нитрида марганца (рис. 7). Опыты по введению в систему роста нитридов металлов, которые химически устойчивы в условиях опыта (TiN, NbN и др.) показали, что концентрация примеси азота в структурной форме в таких кристаллах немногим больше, чем в обычных синтетических алмазах, хотя кинетика роста в ряде случаев меняется существенно. Отметим, что кристаллы, выращенные в системе с добавкой AlN, имеют повышенное содержание примеси азота ( $\sim 1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>).

Таким образом, проведенное рассмотрение показывает, что при больших концентрациях азота в камере роста синтезируются алмазы, в которых примесь азота находится не только в дисперсной форме, но и в форме более сложных комплексов, таких как N<sub>2</sub>. Следует ожидать, что при еще более высоких концентрациях в расплаве и меньших скоростях роста кристаллы будут захватывать примесь в виде более сложных комплексов, в том числе типа плейтелитс, характерных для природных алмазов. Можно пред-

сказать, что при еще более высоких концентрациях в расплаве и меньших скоростях роста кристаллы будут захватывать примесь в виде более сложных комплексов, в том числе типа плейтелитс, характерных для природных алмазов. Можно пред-

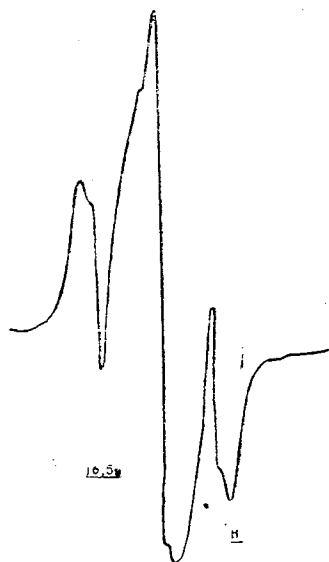


Рис. 7. Спектр ЭПР донорного азота в синтетическом алмазе (шихта с нитридом марганца) при 295° К.

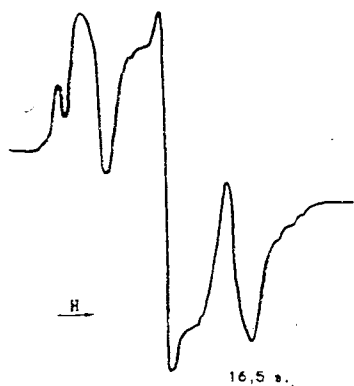


Рис. 8. Спектр ЭПР донорного азота в синтетическом алмазе (шихта) с нитридом марганца при 77° К.

полагать, что при значительных концентрациях примесей достаточно близких по кристаллохимическим характеристикам к атомам растущего кристалла, и малых скоростях роста эта примесь будет захватываться в виде различного рода „встройки“ [30] и, естественно, что при гранном росте они будут иметь пластинчатое строение. По существующей классификации такие алмазы с повышенным содержанием N относятся к типу промежуточному между Ia и Ib, т. к. азот в них находится как в форме комплексов, так и в виде изолированных атомов. Как это отметил Гомон [10], природные алмазы, которые относятся к типу Ia, являются, как правило, кристаллами промежуточного типа. Действительно, хотя в них большая часть примеси азота находится в непарамагнитной форме, в них нередко наблюдается все же слабый спектр ЭПР от одиночных атомов азота. Рассматриваемые алмазы, выращенные с введением в шихту нитрида марганца, следует, вероятно, относить к кристаллам такого промежуточного типа. Для синтетических алмазов ситуация до некоторой степени обратная, т. е. большая часть их относится, либо к чистому типу Ib, либо к типу II, но в котором часть азота находится в непарамагнитной форме.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА С НЕБОЛЬШОЙ ( $<0,001$ вес. %) КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ПРИМЕСИ АЗОТА

Количество безазотных природных алмазов типа II составляет  $\sim 0,5-1\%$  от общего числа кристаллов [1, 3]. В таких кристаллах содержание азота не превышает  $10^{-3}$  вес. % (обычно  $\sim 10^{-4}$  вес. %), так что правильнее говорить о кристаллах с уменьшенным содержанием азота. То, что кристаллы типа II добываются в одних и тех же месторождениях, что и алмазы типа I, свидетельствует о специфике условий роста этих кристаллов. Вентроуз и Бовенкерк [24] предположили, что алмазы типа IIb формировались в условиях диссоциаций карбидов (окиси) бора, а расплав, в котором шел рост, был по своему составу близок к железистому, а не к кремниевому (как известно гранаты, оливины, пиропы, пироксены, находящиеся в ассоциации с алмазами, содержат железо). Однако этим предположениям противоречат данные по синтетическим алмазам. Действительно, синтетические алмазы, выращенные с использованием железа в качестве растворителя, содержат азот в дисперсной парамагнитной форме (в кристаллах типа II спектр ЭПР дисперсного азота никогда не наблюдается), хотя и в меньшем количестве, чем кристаллы алмаза, выращенные в системе Ni — C или Ni — Mn — C.

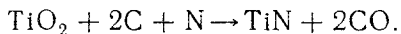
Эванс предположил, что алмазы типа II формируются при более низких температурах, чем алмазы типа I. Между тем кристаллы алмазов, выращенные при низких температурах и

давлениях (в так называемой метастабильной области [22]), также содержат азот в дисперсной парамагнитной форме, хотя и в меньшем количестве, чем обычные синтетические алмазы. Предположение Вентроуза и Бовенкерка о том, что голубая окраска и дырочная проводимость кристаллов типа II обусловлена примесью В, вряд ли оправдано, т. к. природные алмазы типа II по энергиям активации проводимости [10] и по ряду других свойств (например, по спектрам термолюминесценции [29]) ближе к синтетическим алмазам, выращенным с примесью А. Поэтому (оставаясь в рамках гипотезы Вентроуза и Бовенкерка) логичнее предположить, что в природных условиях разлагались карбиды (окислы) алюминия, а не бора. Кстати, В. А. Милашев [36] подчеркивает, что Al, постоянно присутствующий в кимберлитах, может рассматриваться и в качестве первичного компонента магмы, и в качестве элемента, ассимилированного магмой при движении ее в силикатической оболочке.

Большое количество данных свидетельствует о том, что специфика условий формирования природных алмазов типа II заключается не столько в составе расплава и температуре роста, сколько в отсутствии примеси азота в форме, способной захватываться алмазами. Естественно предположить, что алмазы типа II формировались в таких условиях, когда поступающий в систему азот связывался в устойчивые для данных условий, соединения типа нитридов металлов. Для кимберлитов наиболее характерны следующие металлы: Ti, Fe, Mn, Al, Mg, Ca, Si (здесь перечислены лишь элементы, находящиеся в значительном количестве). Температуры разложения соединений Mg, Ca, Fe, Mn с азотом ( $Mn_4N$ ,  $Mg_3N_2$ ,  $Ca_3N_2$ ,  $Fe_4N$ ,  $Fe_2N$ ) лежат в области 900—1000° С и ниже (приведены данные для нормального давления; следует учитывать, что давление в 50—70 кбар будет сдвигать эту область в сторону высоких температур на 150—300°). В то же время температуры разложения соединений  $TiN$ ,  $AlN$ ,  $Si_2N_3$  лежат в области 2500—3000° С, а температуры начала реакции образования нитридов Ti и Si лежат в области 1300—1400° С, а для Al — 800—900° С [37].

Выше отмечалось, что для природных алмазов характерно наличие комплексов BN, которые подобно комплексами AlN захватываются растущими кристаллами. Отсутствие подобных комплексов в алмазах типа II свидетельствует о том, что температуры роста этих кристаллов были ниже температур разложения окиси алюминия (и кремния, имеющей близкую температуру разложения). Наиболее подходящим элементом, окислы которого разлагаются, а нитриды устойчивы в предполагаемом температурном интервале алмазообразования, является титан. Поэтому можно предполагать, что в усло-

виях формирования алмазов типа II весь поступающий в систему азот связывался в соединениях типа  $Ti_nN_m$ . При этом следует иметь ввиду, что соединения типа  $TiN$  могут образовываться не только вследствие разложения окислов титана, но также в результате реакции восстановления титана углеродом с последующим образованием нитрида  $TiN$ :



Действительно, ряд данных (см. работу Кеннеди [38]) показывают, что кимберлиты подвергались длительному воздействию  $CO$ -содержащих газов. Можно предполагать (что, конечно, нуждается в экспериментальном подтверждении) возможность существования в природных условиях аналогичных реакций для окислов алюминия и кремния. То, что примесь алюминия в системе связывает азот, подтверждается опытами по синтезу алмазов. При добавке в шихту  $Al$  в количестве  $\sim 2$  вес. % образуются кристаллы, не содержащие парамагнитного азота. Однако такие кристаллы содержат азот в виде комплексов  $AlN$ , а следовательно, примесь алюминия сама по себе еще не обеспечивает получение безазотных алмазов.

Таким образом, титан, по-видимому, является подходящим металлом (из металлов, характерных для кимберлитов), присутствие которого обеспечивает формирования безазотных алмазов типа II. Проведенное рассмотрение послужило основой для постановки серии экспериментов по синтезу алмаза в присутствии металлического титана, который бы связывал весь присутствующий в системе азот и тем самым препятствовал вхождению его в кристалл.

На рис. 9 показана зависимость содержания азота в кристаллах алмаза от количества введенного в систему  $Ti$ . Содержание азота определялось по интенсивности соответствующих линий ЭПР. Синтезированные кристаллы просеивались

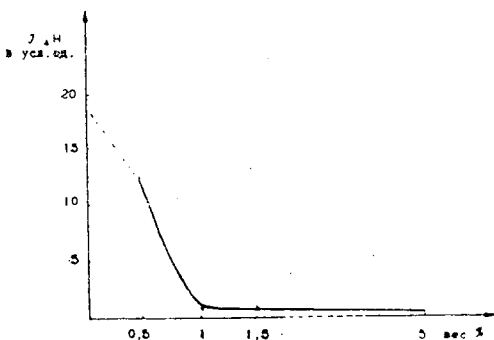


Рис. 9. Зависимость содержания парамагнитного азота в кристаллах синтетического алмаза от содержания в шихте.

и для измерений спектра ЭПР брались навески весом 0,02 г алмазов с размерами  $\sim 0,25; 0,032; 0,04; 0,05; 0,063; 0,08$  мм (для каждого размера измерялась интенсивность линии ЭПР и ее полуширина). На рис. 10 показана зависимость содержания азота от размеров кристаллов для определенной концентрации титана и алюминия (0,5 вес. %). Для этих же кристаллов были сняты спектры инфракрасного поглощения и термолюминесценции. На кривых термолюминесценции наблюдались пики свечения в областях 75, 115, 155 и  $190^\circ\text{C}$  (рис. 11), причем интенсивность свечения невелика по сравнению с обычными синтетическими алмазами. Инфракрасные спектры поглощения также показывают сильно уменьшенные по сравнению с обычными алмазами полосы поглощения, приписываемые азоту. Эти опыты подтвердили исходные предположения о связывающей (в отношении азота) роли добавок титана.

Выше уже отмечалось, что вхождение азота, в виде непарамагнитных комплексов формируется по образованию в таких кристаллах электрон-захватывающих центров, что определяется методом термолюминесценции. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что небольшое количество азота ( $< 0,001$  вес. %) содержится в таких кристаллах в форме комплексов  $\text{TiN}$ . Не исключено также присутствие в них в небольшом количестве азота в форме комплексов  $\text{Al-N}$ , т. к. примесь алюминия (до 0,05 вес. %) всегда имеется в исходных компонентах шихты.

Кристаллы, выращенные в системе с Ti имеют характерные морфологические особенности. Они совершенно бесцветны, хотя характер и количество включений мало чем отличается от обычных кристаллов [22]. По форме это, как правило, уплощенные октаэдры с двойниковым строением. Характерной особенностью алмазов, выращенных в системе с Ti (азот в связанном состоянии) является наличие, с одной стороны, хорошо ограненных бесцветных кристаллов и, с другой, — большое количество сростков, так что число центров кристаллизации в такой системе в среднем больше, при прочих равных условиях, чем в обычных опытах. Это интересно сопоставить с данными Милашева [36], что содержание алмазов в трубках обратно пропорционально концентрации титана в ким-

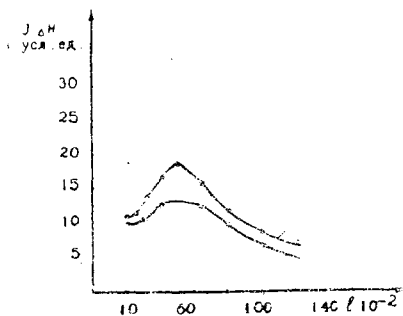


Рис. 10. Распределение парамагнитного азота в синтетических алмазах (шихта с добавкой 0,5 вес. % Ti и Al) в зависимости от размеров кристаллов.

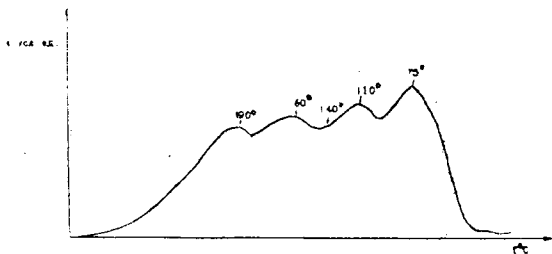


Рис. 11. Спектр термолюминесценции синтетических алмазов, выращенных из шихты с добавкой Ti.

берлите. Бесцветные кристаллы отличаются не только совершенством огранки, но и богатством форм. Можно полагать, что это связано с другим соотношением скоростей роста таких кристаллов, чем в обычных системах. Интересно сопоставить эти данные со следующими наблюдениями для природных кристаллов. Было отмечено [10], что для мелких кристаллов ( $< 1 \text{ мм}$ ) соотношение между алмазами типа I и II нарушаются в пользу увеличения последних (для крупных алмазов это соотношение 1:90 и менее). Таким образом, в отсутствие азота условия роста таковы, что в среднем образуются более мелкие кристаллы, чем в системах с азотом.

Приведенные данные по окраске алмазов, по спектрам ЭПР и другие свидетельствуют, что в системах с примесью Ti азот, содержащийся в расплаве, связывается в комплексы типа TiN, которые практически не захватываются в структурной форме растущим кристаллом. Поэтому в таких условиях синтезируются алмазы с пониженным содержанием азота. Можно утверждать, что эти кристаллы по своим свойствам ближе к природным кристаллам типа II, чем к алмазам типа Ib, к которым относятся синтетические [12—14].

#### О ВЛИЯНИИ АЗОТА НА КИНЕТИКУ РОСТА И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АЛМАЗОВ

Поскольку большинство природных алмазов являются азотсодержащими и приблизительно до 98% алмазов относятся к типу Ia (т. е. большая часть азота в непарамагнитной форме), то при рассмотрении условий роста природных алмазов необходимо учитывать влияние азота. Одним из подтверждений влияния азота на процессы алмазообразования является то, что для значительного числа алмазоносных кимберлитовых трубок [39] наблюдается выделение горючего газа, состоящего в основном из азота (до 85%).

Примесь азота является своеобразным индикатором условий образования алмазов. Учитывая влияние различных при-

месей в системе роста на вхождение азота в синтетические алмазы, можно сделать определенные выводы об условиях природного минералообразования. Опыты по введению примеси Al в камеру роста показали, что комплексы AlN захватываются растущим кристаллом. Отсутствие значительных концентраций примеси в природных алмазах свидетельствует о том, что большая часть алюминия в условиях природного алмазообразования была, как правило, связана в форме оксидов или других соединений.

Согласно ряду выше приведенных данных, алмазы типа II, не содержащие примеси азота, образовались при более высоких температурах, чем алмазы типа I. Это происходило вследствие того, что весь поступающий (содержащийся) в систему азот связывался алюминием (а, возможно, и кремнием) и титаном, которые возникали как за счет непосредственного разложения соединений, содержащих алюминий (кремний) и титан, так и за счет воздействия углерода на их окислы. При этом температуры роста не должны были превышать температуры разложения нитридов титана и алюминия. Особо следует подчеркнуть, что нитрид алюминия является летучим соединением при температурах  $> 2000^\circ \text{C}$  [37]\*. Очевидно, именно в таких условиях и образуются в природе и беспримесные алмазы типа IIa, которые встречаются крайне редко. Гомон отмечал [10], что подобные кристаллы имеют, как правило, форму уплощенных октаэдров и характеризуются двойниковым строением. Это, несомненно, коррелирует с формой синтетических алмазов, полученных в системе с введенным титаном. Наиболее вероятные температурные границы роста таких алмазов в природных условиях будут следующие:  $2200^\circ \text{C} < T < 2800^\circ \text{C}$ . Скорости роста для этих условий достаточно велики и кристаллы захватывают структурные примеси в небольших количествах, поскольку коэффициент поглощения их обратно пропорционален скорости роста.

Понижение температуры роста приводит к тому, что комплексы AlN не „улетают“ и остаются в системе роста. В этих условиях растут Al содержащие кристаллы типа IIb, обладающие полупроводниковыми свойствами. Наиболее вероятная область их образования в природных условиях это  $1800^\circ < T < 2200^\circ \text{C}$ .

Дальнейшее понижение температур в системе приводит к тому, что поступающий туда азот уже не связывается в устойчивые соединения. Скорости роста при этом резко

---

\* Возможно также, что определенную роль в связывании (или комплексов AlN) играет фосфор, поскольку проведенные нами исследования показали, что в системе с добавками Al + P и B + P синтезируются кристаллы, близкие по своим оптическим характеристикам к природным алмазам типа IIa.



уменьшаются (влияние свободного азота) и в этих условиях образуется большая часть природных алмазов типа I. Как правило, это алмазы типа Ia или смешанного типа. Наиболее вероятная область их образования  $1500^{\circ}\text{C} < T < 1800^{\circ}\text{C}$ .

О том, что летучесть соединений  $\text{AlN}$  влияет определенным образом на кинетику роста кристаллов алмаза свидетельствует то, что комплексы  $\text{AlN}$  наблюдаются либо в алмазах типа Ia, либо в алмазах промежуточного типа, т. е. в тех, в которых азот содержится как в дисперсной (парамагнитной), так и в плейтелитной (непарамагнитной) формах. Из рассмотрения следует, что по условиям роста основная часть алмазов типа I является более низкотемпературной, чем алмазы типа II.

При более низких температурах вновь возникают алмазы типа II за счет того, что при температуре  $T < 1200^{\circ}\text{C}$  становятся устойчивыми нитриды Ca, Mg, Mn (а возможно Si и Fe), так что азот вступает в соединение с ними (при условии, что эти металлы присутствуют в системе за счет восстановления окислов). Сюда, вероятно, относится часть природных алмазов из группы III по классификации Гомона [10].

Как отметили Робертсон и Фокс [40], все алмазы типа II имеют мозаичное строение. Это, очевидно, связано с тем, что они росли в условиях, когда весь азот был связан в комплексы или отсутствовал, так что пересыщения и скорости роста были велики.

Следует еще раз подчеркнуть, что в вышеприведенных соображениях о вероятных температурах роста природных алмазов разных типов не учитывалось влияние давления на температуры и скорости соответствующих химических реакций. Тем не менее, приведенные данные получают достаточно близкими к геологическим оценкам температур природного алмазообразования (например, по Соболеву [40] это  $\sim 1500\text{--}1800^{\circ}\text{C}$ ).

Рассмотрим теперь соотношения скоростей роста алмазов различного типа. Как было показано выше, алмазы типа II растут с большими скоростями, чем алмазы типа I. Имеется ряд существенных признаков, что алмазы типа I, в особенности типа Ia, росли достаточно медленно, во всяком случае с гораздо меньшими скоростями роста, чем спонтанно образующиеся синтетические кристаллы. Действительно, образование примесных „встроек“ типа плейтелит требует не только достаточно высоких концентраций примеси азота в системе, но и малых скоростей роста, когда существует возможность образования концентрационных „уплотнений“ перед фронтом роста (последнее экспериментально исследовано Л. М. Шамовским [30] для примесных „встроек“ в кристаллах щелочных галогенидов). Возможно именно поэтому, несмотря на довольно большие концентрации азота в камере роста, при получе-

нии искусственных алмазов в специальных условиях все-таки большая часть азота в них находится в дисперсном парамагнитном состоянии или в виде комплексов  $N_2$  (оценки концентрации азота по данным ЭПР и спектрального анализа дают близкие результаты). Это лишний раз свидетельствует о том, что скорости роста природных алмазов существенно меньше скоростей роста синтетических. Здесь будет уместным отметить, что синтетические алмазы, выращенные в системе обогащенной азотом, в сущности являются промежуточными по форме вхождения азота, т. к. содержат азот не только в дисперсном состоянии. Это в какой-то мере напоминает ситуацию с природными кристаллами, которые в большинстве случаев, как это отмечалось выше, не относятся к чистым Ia или Ib типам, а являются промежуточными. Можно полагать, что образование алмазов типа Ib происходило либо в системах с малой концентрацией азота, либо в условиях, являющихся промежуточными между теми, в которых формировались алмазы типа II и Ia (как по температуре, так и по скорости роста).

Выше отмечалось, что многие особенности физических свойств алмазов обусловлены его типично ковалентным строением. Атомы, составляющие кристалл алмаза, однотипны, и кроме того, электрически нейтральны. Экспериментально установлено, что валентная полоса имеет ширину, лежащую между 16 и 30 е. в. [42]. По положению края поглощения было установлено, что полоса проводимости лежит на 5,6 е. в. выше валентной полосы. В случае, когда примесь азота в алмазе находится в дисперсной форме, т. е. в виде изолированных атомов, можно утверждать, что четыре (из пяти) электронов азота участвуют в образовании нормальных  $Sp^3$ -гибридизированных связей с четырьмя окружающими атомами углерода и находятся на связывающих орбитах, а оставшийся электрон находится на антисвязывающей орбите. Схема (рис. 1) энергетических уровней отдельного изолированного атома азота в алмазе, предположенная Прайсом, рассматривалась выше.

Более сложная картина наблюдается в случае вхождения примеси азота в плейтелитной, т. е. в агрегированной форме. Как впервые рассмотрел Эллиот [43], такие ассоциации азота имеют сэндвичеву структуру, в которой слои атомов азота чередуются со слоями атомов углерода. Наличие избыточных электронов (на четыре антисвязывающих орбиты углерода приходится лишь два электрона для каждого атома углерода, которые могут резонировать между многими связями структуры) приводит к понижению суммарной энергии всей системы в целом по сравнению со случаем, когда все атомы азота находились бы в виде изолированных атомов [8]. В такой планарной структуре энергетические уровни избыточных

электронов образуют дополнительные полосы энергии (рис. 2). Наличие сильного поглощения в ультрафиолете в алмазах типа Ia обусловлено [8] переходами из валентной зоны кристалла на незанятые уровни азотной полосы и переходами с заполненных уровней азотной полосы в полосу проводимости кристалла [8, 42]. Особенности электронного строения алмазов с примесью азота в различных формах обуславливают различия в оптических свойствах кристаллов, в том числе и их окраску. Эти же особенности объясняют различия алмазов типа I и II по таким физическим свойствам, как фотопроводимость, флюоресценция и двулучепреломление так же, как и особенности рентгеновской дифракции [40].

Труднее дать объяснение различию в морфологических особенностях алмазов типа I и II. Выше уже отмечалось, что по ряду данных [24] алмазы типа II росли при более высоких температурах, чем алмазы типа I. К этому следует добавить, то, что алмазы типа I росли в системах, содержащих большое количество азота в дисперсной форме, тогда как алмазы типа II росли в системах, в которых примесь азота была связана в различных комплексах, типа нитридов или вообще отсутствовала.

Естественно, что объяснение связи габитуса и морфологического строения кристаллов с физико-химическими условиями роста следует искать в зависимости растворимости углерода в расплаве от температуры и химического состава, т. е. величине пересыщения (а это определяет относительные скорости роста различных граней). Например, известно, что при более высоких температурах степень пересыщения в системе (данные по синтетическим алмазам [22]) уменьшается и создаются условия для более медленного роста, причем в этих условиях соотношение скоростей роста граней октаэдра и куба таково, что в основном формируются кристаллы октаэдрического габитуса. В условиях более низких температур степень пересыщения увеличивается, возрастают скорости роста, в особенности для октаэдрических граней и растут, главным образом, кубические кристаллы. Мозаичное строение природных алмазов типа II, вероятно, объясняется быстрыми скоростями роста в условиях высоких температур. Отметим, что синтетические алмазы типа II имеют, как правило, октаэдрический габитус с характерным двойникованием.

Степень пересыщения раствора оказывает влияние на образование различных дефектов и, в особенности примесного характера. Изучение количества примеси азота в синтетических алмазах, полученных при различных температурах, показало, что коэффициент захвата примеси азота в структурной форме прямо пропорционален температуре роста кристалла [22]. С другой стороны, исследование кристаллов алмаза, выращенных при различной длительности процесса кристал-

лизации (также как и характер распределения примеси азота в алмазе в зависимости от размеров кристаллов) показывает, что коэффициент захвата дисперсной примеси азота обратно пропорционален скорости роста [22]. Ранее уже нами отмечалось [22], что имеются существенные различия в коэффициентах захвата структурной примеси N и неструктурных примесей для кубических и октаэдрических граней. Можно предполагать, что кубические грани более „охотно“ захватывают азот в структурной форме, чем октаэдрические. Для неструктурных примесей ситуация, как это видно на примере кристаллов с В, содержащих много неструктурной примеси, обратная.

Наличие или отсутствие примеси азота в кристалле определяет не только его морфологическое строение, но и особенности окраски. Известно, что беспримесные алмазы или содержащие азот в небольшом количестве ( $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) являются бесцветными, безазотные алмазы с примесью В или Al имеют голубую окраску (полупроводниковые алмазы типа Ib), а азотсодержащие алмазы имеют желто-зеленую окраску с преобладанием в той или иной степени желтого или зеленого цветов. Само по себе присутствие азота еще не определяет характер окраски, а лишь ее наличие. Характер окраски определяется наличием как примеси азота, так и различного рода дефектов, типа вакансий углерода и междуузельного углерода, а также отношением концентраций азотных и тепловых дефектов. Это следует из того, что не изменяя концентрации азота в кристалле, но генерируя тепловые дефекты можно изменять оттенок окраски с зеленой на желто-зеленую [29]. При этом можно наблюдать и характерные изменения в спектрах оптического поглощения алмазов, связанные с появлением полос, приписываемых тепловым дефектам [27]. Другой вывод, который был сделан из опытов по нагреву алмазов под давлением [29], заключается в том, что для формирования дефектов типа вакансий и междуузельных атомов в азотсодержащих алмазах требуются гораздо меньшие энергии, чем в беспримесных алмазах. Действительно, окрашивание безазотных алмазов можно вызвать лишь довольно значительными дозами ионизирующей радиации [25].

Таким образом, в настоящее время синтезированы алмазы всех физически различных типов, встречающихся в природе.

Выращивание кристаллов алмаза в заведомо известных условиях при параллельном изучении структурно чувствительных свойств такими методами как электронный парамагнитный резонанс, инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия, люминесценция и термолюминесценция, позволяют оценить влияние условий роста и примесного состава на физико-механические характеристики алмазов. С другой стороны, знание этих зависимостей позволяет в ряде случаев

решать и обратную задачу, а именно по свойствам природных кристаллов алмаза понять и воссоздать, по крайней мере частично, геохимические особенности природных процессов алмазообразования. Это возможно благодаря тому, что для алмаза, как и для других минералов, имеется глубокая взаимосвязь между химической средой и условиями роста (температура, давление, пересыщение) и их чисто физическими свойствами. Такой вывод следует из того, что стабильность идеального кристалла (с учетом равновесной концентрации дефектов) определяется термодинамическими параметрами, характерными для области устойчивости данной модификации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kaiser, W. L. Bond.—Phys. Rev. 115, 857, 1959.
2. J. J. Charette.—Physika 27, 1061, 1961.
3. H. B. Dyer, F. A. Raal, L. du Preez, J. H. N. Loubser.—Phil. Mag. 11, 763, 1965.
4. Е. В. Соболев, В. И. Лисовайн, С. В. Ленская.—ДАН СССР, 175, 582, 1967.
5. T. Evans. Physical properties of diamond, p. 116, Clarendon Press, Oxford, 1965.
6. T. Evans, C. P. Haal.—Phil. Mag. 7, 843, 1962.
7. Е. В. Соболев, В. Е. Ильин, С. В. Ленская, О. М. Юрьев.—Журнал прикладной спектроскопии, 9, 654, 1968.
8. M. H. L. Pryce. Physical properties of diamond, p. 251, Clarendon Press, Oxford, 1965.
9. Smith W. V., Sorokin P. P., Celles L. L.—Phys., Rev., 115, 546, 1959.
10. Г. О. Гомон. Алмазы. Оптические свойства и классификация. Изд-во „Машиностроение“, 1966.
11. Owen J. Physical properties of diamond, p. 274, Clarendon Press, Oxford, 1965.
12. Loubser J. H. N.; du Preez L., — J. Appl. Phys. 16, 457, 1965.
13. Е. В. Соболев; В. Е. Ильин, Э. И. Гильберги, С. В. Ленская.—ФТТ, II, 1247, 1969.
14. M. J. A. Smith, Angell B. R., Emmons R. G.—Nature, 210, 692, 1966.
15. Angell B. R., Smith M. J. A.—Brit. J. Appl. Phys. 1, 3, 373, 1968.
16. А. В. Никитин, М. И. Самойлович, Ворожейкин К. Ф.—ФТТ, 10, 7, 2200, 1968.
17. Growther P. A., Dean P. Y.—J. Phys. Chem. Sol., 28, 1115, 1967.
18. Wight D. R., Dean P. Y.—Phys. Rev., 154, 3, 689, 1967.
19. Lightowbrs E. C., Collins A. T., Dendron P., Walsh P. S. Diamond Resereh, 112, 1967.
20. Dean P. Y., Lightowbrs E. C., Wight D. R.—Phys. Rev., 140, 11A, 352, 1965.
21. Шульман Л. А., Зарицкий И. М., Тихоненко К. А.—ФТТ, 9, 1964, 1967.
22. Безруков Г. Н., Бутузов В. П. и др. Труды совещания по экспериментальной минералогии. Новосибирск, 1967.
23. W. V. Smith, J. L. Gelles, P. P. Sorokin. Diamond Review, 1961.
24. R. H. Wentroze, H. P. Bovenkerk.—J. Chem. Phys., 36, 1987, 1962.

25. Diamond News. 29, 15, 1966.
26. H. B. Dyer, L. du Preez.—J. Chem. Phys, 42. 1898, 1965.
27. C. D. Clark, R. W. Ditchburn, H. B. Dyer.—Proc. Roy, Soc., A237, 75, 1956.
28. T. Yamaguchi.—J. Phys. Soc., Japan, 17, 1959, 1963.
29. Никитин А. В., Самойлович М. И., Безруков Г. Н. Вожжейкин К. Ф.—Докл. АН СССР, 182, 573, 1968.
30. Шамо́вский Л. М. Изучение строения щелочно-галлоидных фосфоров. Автореферат диссертации. ИК АН СССР, 1965.
31. Fletcher R. G., Jager W. A., Pearson G. L., Holden A. N., Read W. T., Merritt J.—Phys. Rev., 94, 1392, 1954.
32. Honig A., Stupp E.—Rphys. Rev., 117, 69, 1960.
33. Келдыш Л. В., Тратас Т. Т.—ФТТ, 8, 83, 1966.
33. Loubser Y. H. N., von Rúnefeld W. P.—Nature, 211, 517, 1966.
34. Бутузов В. П., Самойлович М. И., Безруков Г. Н., Новожилов А. И., Кирова Н. Ф.—В сб.: Алмазы, 3, 5, 1968.
35. Милашев В. А. Петрохимия кимберлитов Якутии и факторы их алмазоносности. „Недра“, 1965.
37. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. М., изд-во „Химия“, 1965.
38. G. C. Kennedy. The genesis of diamond deposits.—Econ. Geol. 1968, 63, 445—503.
39. Васильев В. Г., Ковальский В. В., Черский Н. В. Происхождение алмазов. М., изд-во „Недра“, 1968.
40. Robertson R., Y. Y. Tox, A. E. Martin. Phil. Trans. Roy, Soc. A232, 463, 1934.
41. Соболев В. С.—Геология и геофизика, 1, 61, 1960.
42. Physical Properties of diamond, clarendon Press, Oxford, 1965.
43. Elliott R. G.—Proc. Phys. Soc. Lond, 76, 787, 1960.

## **ИЗМЕНЕНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ОСЕЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ И ОСЕЙ ОПТИЧЕСКОЙ ИНДИКАТРИСЫ ОТ ТИПОВ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ И ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ**

Магнитная восприимчивость кристаллов является физическим свойством, которое описывается тензором второго ранга [1]. Симметрия любого физического свойства связана с симметрией кристалла. Согласно принципу Неймана [1], элементы симметрии любого физического свойства должны включать элементы симметрии точечной группы кристалла. В кристаллах, симметрия которых выше моноклинной, главные магнитные оси однозначно определяются самой симметрией. В моноклинных кристаллах зафиксирована только одна ось, две другие могут быть ориентированы по-разному вокруг закрепленной оси.

Каждый парамагнитный ион (или атом) в кристалле находится под влиянием сильного, различной симметрии электрического поля соседних заряженных атомов. Под влиянием этих полей парамагнитный ион может проявить, как показали авторы работ [2, 3, 4, 5], магнитную анизотропию. Величина и симметрия этих полей будет практически определяться положением атомов, окружающих непосредственно парамагнитный ион. Атомы, расположенные дальше (2, 3... координационные сферы), дают очень небольшой вклад, им можно пренебречь. Таким образом, парамагнитный ион и окружающие его заряженные атомы создают группу, которая может быть магнитно анизотропной. Обычно в кристаллах имеется одна или несколько таких кристаллохимически эквивалентных или различных групп, одинаково или по-разному ориентированных одна относительно другой. Магнитная анизотропия всего кристалла будет определяться анизотропией этих групп и их ориентацией в решетке.

А. Бозе [6] показал, что в моноклинных кристаллах направляющие углы главных магнитных осей зависят от температуры, причем их изменение с температурой иногда бывает значительным. Ван-Флек [3] считает, что обычной причиной, вызывающей анизотропию магнитной восприимчивости, явля-

ется несимметричность частично замороженного углового момента. Наиболее важно при этом, взаимодействие между спином и оставшимся угловым орбитальным моментом. Это взаимодействие, в основном, не центросимметрично и нарушает эквивалентность различных спиновых ориентаций.

В данной работе рассматривается изменение направляющих углов магнитных осей кристалла в зависимости от различных примесных ионов ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) и в зависимости от их концентрации в кристаллах искусственного астраханита —  $Na_3Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

Астраханит кристаллизуется в планаксиальном виде моноклинной сингонии [7]. Элементарная ячейка относится к группе  $P2_1/a$ . Анализ структуры свидетельствует о том, что ионы  $Zn$  и  $Na$  окружены шестью ионами кислорода, четыре из которых принадлежат молекулам воды, образующими искаженные октаэдры. Атомы серы образуют вокруг себя из ионов кислорода неправильный тетраэдр. Ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Cr^{3+}$  обычно замещают ионы  $Zn$  в координационных комплексах  $ZnO_2(OH_2)_4$ , симметрия которых отвечает точечной группе  $C_2$ . В каждой ячейке содержится по два магнитно-неэквивалентных комплекса, связанных осью  $2_1$ . Магнитные оси этих комплексов  $X_1$ ,  $Y_1$ ,  $Z_1$  и  $Z_2$ ,  $X_2$ ,  $Y_2$  составляют определенные углы с плоскостью симметрии (010) [8]. Когда магнитное поле лежит в этой плоскости симметрии, то наблюдается максимальная намагниченность (суммарная) этих комплексов.

Чтобы измерить углы, которые образует намагниченность с кристаллографическими осями, испытуемый кристалл  $Zn$ -астраханита подвешивался в магнитном поле таким образом, чтобы ось подвески совпадала с осью „ $b$ “, а магнитное поле направлялось по оси „ $c$ “. (Методика измерения углов намагниченности с осями кристалла и установка для измерения описаны в работе [9]). По аналогии с оптическими данными измерялся угол между осью наилегчайшего намагничивания  $I_g$  и осью „ $c$ “ (угол  $cI_g$ ). В результате измерений оказалось, что угол  $cI_g$  меняется в зависимости от типа парамагнитных ионов, вводимых в кристалл в качестве примеси, а также и от их концентрации. Данные измерений приведены в таблице 1. Исходя из данных ЭПР [8], можно рассчитать угол  $cI_g$  теоретически. Формула Ван-Флека для теоретического расчета парамагнитной восприимчивости имеет вид [10]:

$$\chi_i = \frac{N \sum_{n,m} ((E_{n,m}^{(1)})^2/kT - 2E_{n,m}^{(2)}) e^{-\frac{E_n^{(1)}}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}}$$



где  $E_n^{(0)}$ ,  $E_n^{(1)}$ ,  $E_n^{(2)}$  получаются из разложения в ряд  $n$ -го энергетического уровня по степеням приложенного поля  $H$ :

$$E_n = E_n^{(0)} + HE_{n,m}^{(1)} + H^2 E_{n,m}^{(2)} + \dots$$

Гамильтониан для ионов  $\text{Gr}^{3+}$  в условиях слабых полей записывается в виде:

$$\hat{H} = \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{3} b_2^2 O_2^2 + \beta (g_z H_z S_z + g_x H_x S_x + g_y H_y S_y).$$

Зеемановская энергия берется как возмущение. (Условие слабых полей в этом случае можно легко получить, так как угол  $cI_g$  не зависит от величины приложенного поля. В общем же случае разложить энергию по степеням очень сложно). Решая, написанный выше гамильтониан, находим энергию нулевого приближения  $E_n^0$ :

$$E_n^0 = \pm \sqrt{(b_2^0)^2 + \frac{1}{3} (b_2^2)^2} \quad (H \parallel Z).$$

Для нахождения  $E_n^{(1)}$  выбираем волновые функции в виде:

$$\Psi_1 = \frac{V\sqrt{3}\eta}{V3\eta^2 + (1 + \sqrt{1 + 3\eta^2})^2} \psi_{3/2} - \frac{1 + \sqrt{1 + 3\eta^2}}{V3\eta^2 + (1 + \sqrt{1 + 3\eta^2})^2} \psi_{-1/2};$$

$$\Psi_2 = \frac{1 + \sqrt{1 + 3\eta^2}}{V3\eta^2 + (1 + \sqrt{1 + 3\eta^2})^2} \psi_{3/2} + \frac{V\sqrt{3}\eta}{V3\eta^2 + (1 + \sqrt{1 + 3\eta^2})^2} \psi_{-1/2};$$

$$\Psi_3 = \frac{V\sqrt{3}\eta}{V3\eta^2 + (1 + \sqrt{1 + 3\eta^2})^2} \psi_{-3/2} - \frac{1 + \sqrt{1 + 3\eta^2}}{V3\eta^2 + (1 + \sqrt{1 + 3\eta^2})^2} \psi_{1/2};$$

$$\Psi_4 = \frac{1 + \sqrt{1 + 3\eta^2}}{V3\eta^2 + (1 + \sqrt{1 + 3\eta^2})^2} \psi_{-3/2} + \frac{V\sqrt{3}\eta}{V3\eta^2 + (1 + \sqrt{1 + 3\eta^2})^2} \psi_{1/2};$$

$$\eta = \frac{E}{D} = \frac{b_2^2}{3b_2^0}.$$

Согласно теории возмущения энергия в первом приближении равна:

$$E_n^{(1)} = \int \Psi_n V \Psi_n d\tau = \int \Psi_n g \beta H_z S_z \Psi_n.$$

Подставляя, найденный набор волновых функций, получаем  $E_n^{(1)}$ :

$$E_1^{(1)} = \frac{1}{2} g \beta H \left[ 1 + \frac{3\eta^2}{1 + 3\eta^2 + \sqrt{1 + 3\eta^2}} \right];$$

$$E_2^{(1)} = \frac{1}{2} g \beta H \left[ 1 + 2 \frac{1 + \sqrt{1 + 3\eta^2}}{1 + 3\eta^2 + \sqrt{1 + 3\eta^2}} \right];$$

$$E_3^{(1)} = -\frac{1}{2} g \beta H \left[ 1 + \frac{3\eta^2}{1 + 3\eta^2 + \sqrt{1 + 3\eta^2}} \right];$$

$$E_4^{(1)} = -\frac{1}{2} g \beta H \left[ 1 + 2 \frac{1 + \sqrt{1 + 3\eta^2}}{1 + 3\eta^2 + \sqrt{1 + 3\eta^2}} \right].$$

Написанные выше выражения для  $E_n^{(1)}$  получены при условии, что  $H \parallel Z$ . Чтобы получить  $E_n^{(1)}$  для направлений  $H \parallel X$  и  $H \parallel Y$ , вместо  $\eta$  нужно подставить

$$\eta_x = \frac{1 + \eta}{1 - \eta/3}; \quad \eta_y = \frac{\eta - 1}{\eta/3 + 1}$$

здесь  $\eta_x$  и  $\eta_y$  получены по формулам преобразования операторов  $O_2^0$  и  $O_2^2$  [11].

Ван-Флек показал [10], что для случая, когда расстояние между уровнями основного состояния мало по сравнению с  $kT$ , восприимчивость можно записать, не учитывая второго приближения:

$$\chi_i = N \left[ \sum_{n, m} \frac{[E_{n, m}^{(1)}]^2}{j_m k T} \right].$$

При подстановке в это выражение, найденные выше  $E_n^{(1)}$ , получается восприимчивость в  $i$ -направлении в виде:

$$\chi_i = N \frac{(g_i \beta H)^2}{4kT} \left\{ 3\eta_i^2 \frac{9\eta_i^2 + 2\sqrt{1 + 3\eta_i^2} - 2}{(1 + 3\eta_i^2 + \sqrt{1 + 3\eta_i^2})^2} + \frac{8}{1 + 3\eta_i^2 + \sqrt{1 + 3\eta_i^2}} + 2 \right\} = A g_i B_i.$$

Здесь  $i = x, y, z$ , а  $\eta_z = \eta$ ;  $\eta_x = \frac{1 + \eta}{1 - \eta/3}$ ;  $\eta_y = \frac{\eta - 1}{\eta/3 + 1}$ ;

$$B_i = g_i \left\{ 3\eta_i^2 \frac{9\eta_i^2 + 2\sqrt{1 + 3\eta_i^2} - 2}{(1 + 3\eta_i^2 + \sqrt{1 + 3\eta_i^2})^2} + \frac{8}{1 + 3\eta_i^2 + \sqrt{1 + 3\eta_i^2}} + 2 \right\}$$

$$A = N \frac{(\beta H)^2}{4kT}.$$

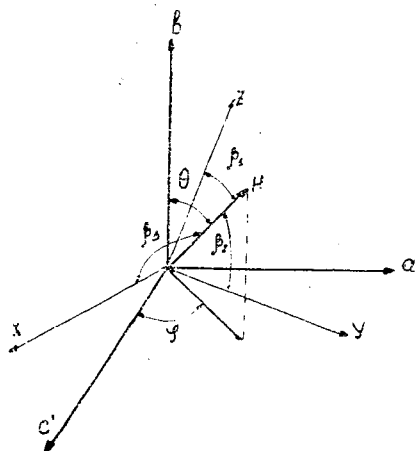
Общую восприимчивость можно записать в виде:

$$\chi = \sqrt{\chi_x^2 + \chi_y^2 + \chi_z^2} = \sqrt{A^2 g_x^2 B_z^2 + A^2 g_y^2 B_y^2 + A^2 g_x^2 B_x^2},$$

обозначив  $g_i B_i = g_{\text{эфф}}$ , восприимчивость будет равна:

$$\chi_i = A \sqrt{g_{x \text{ эфф}}^2 + g_{y \text{ эфф}}^2 + g_{z \text{ эфф}}^2} = A g_{\text{эфф}}:$$

Рис. 1. Ориентация магнитного поля относительно кристаллографических осей.



Все выше написанные формулы взяты в главной системе осей координат. В лабораторной системе координат, в которой магнитное поле составляет углы  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  с осями  $x, y, z$ , соответственно, (рис. 1),  $g$ -фактор можно записать в виде [12]:

$$g = \sqrt{g_x^2 \alpha_1^2 + g_y^2 \alpha_2^2 + g_z^2 \alpha_3^2}. \quad (1)$$

где  $\alpha_1 = \cos \beta_1, \alpha_2 = \cos \beta_2, \alpha_3 = \cos \beta_3$ .

Сначала найдем проекции  $H$  на оси  $x, y, z$ :

$$H_x = H\alpha_1 = H_c \cos cx + H_a \cos ax + H_b \cos bx = \\ = H(\sin \theta \cos \varphi \cos cx + \sin \theta \sin \varphi \cos ax + \cos \theta \cos bx);$$

$$H_y = H\alpha_2 = H_c \cos cy + H_a \cos ay + H_b \cos by = \\ = H(\sin \theta \cos \varphi \cos cy + \sin \theta \sin \varphi \cos ay + \cos \theta \cos by);$$

$$H_z = H\alpha_3 = H_c \cos cz + H_a \cos az + H_b \cos bz = \\ = H(\sin \theta \cos \varphi \cos cz + \sin \theta \sin \varphi \cos az + \cos \theta \cos bz).$$

Отсюда направляющие косинусы  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  в системе осей  $a, b, c$  можно записать:

$$\alpha_1 = \sin \theta \cos \varphi \cos cx + \sin \theta \sin \varphi \cos ax + \cos \theta \cos bx;$$

$$\alpha_2 = \sin \theta \cos \varphi \cos cy + \sin \theta \sin \varphi \cos ay + \cos \theta \cos by;$$

$$\alpha_3 = \sin \theta \cos \varphi \cos cz + \sin \theta \sin \varphi \cos az + \cos \theta \cos bz.$$

В данной работе рассматривается намагниченность в плоскости (010), следовательно,  $\theta = 90^\circ$ . Тогда  $\alpha_i$  будут равны:

$$\alpha_1 = \cos \varphi \cos cx + \sin \varphi \cos ax;$$

$$\alpha_2 = \cos \varphi \cos cy + \sin \varphi \cos ay;$$

$$\alpha_3 = \cos \varphi \cos cz + \sin \varphi \cos az.$$

Подставляя все это в выражение (1), получаем:

$$g = \sqrt{C \cos^2 \varphi + D \sin 2\varphi + F \sin^2 \varphi}.$$

Восприимчивость всего кристалла получается в виде:

$$\chi = A \sqrt{C \cos^2 \varphi + D \sin 2\varphi + F \sin^2 \varphi}, \quad (2)$$

где

$$C = g_{x \text{эфф}}^2 \cos^2 \hat{c}x + g_{y \text{эфф}}^2 \cos^2 \hat{c}y + g_{z \text{эфф}}^2 \cos^2 \hat{c}z,$$

$$D = g_{x \text{эфф}}^2 \cos^2 \hat{c}x \cos^2 \hat{a}x + g_{y \text{эфф}}^2 \cos^2 \hat{c}y \cos^2 \hat{a}y + \\ + g_{z \text{эфф}}^2 \cos^2 \hat{c}z \cos^2 \hat{a}z,$$

$$F = g_{x \text{эфф}}^2 \cos^2 \hat{a}x + g_{y \text{эфф}}^2 \cos^2 \hat{a}y + g_{z \text{эфф}}^2 \cos^2 \hat{a}z.$$

По направлению оси наилегчайшего намагничивания восприимчивость имеет экстремальное значение:

$$\frac{\partial \chi}{\partial \varphi} = 0.$$

Дифференцируя уравнение (2) и приравнявая нулю производную, получаем:

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{2D}{C - F}.$$

Здесь  $\varphi$  — есть угол, который составляет ось  $I_g$  с кристаллографическим направлением  $c'$  ( $c'$  — перпендикуляр к оси  $a$  и составляет угол  $10^\circ$  с осью  $c$ ). Значения углов  $\varphi$ , найденные по этим формулам, приведены в таблице 1. (Значения  $g$ -факторов и направляющие углы взяты из работы [8]).

Как можно увидеть из таблицы 1, близкие значения углов  $c'I_g$  подтверждают вывод о том, что ориентационная зависимость намагниченности кристалла связана с этими примесными ионами. Отличие  $c'I_g$  теор. и  $c'I_g$  exper. для комплексов  $\text{CoO}_2(\text{OH}_2)_4$  и  $\text{CrO}_2(\text{OH}_2)_4$  можно объяснить тем, что теоретическое значение угла  $c'I_g$  характеризует локальное действие парамагнитного комплекса, экспериментальное же значение  $c'I_g$  характеризует суммарное действие всех комплек-

Таблица 1

$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$c'I_g$ теор	$c'I_g$ эксп
$\text{CuO}_2(\text{OH}_2)_4$	$28^\circ$	$30^\circ$
$\text{CoO}_2(\text{OH}_2)_4$	$23^\circ$	$10^\circ$
$\text{CrO}_2(\text{OH}_2)_4$	$36^\circ$	$15^\circ$
$\text{MnO}_2(\text{OH}_2)_4$	$3^\circ$	$10^\circ$

сов, находящихся в кристалле. А так как исходные химические соли, из которых выращивался Zn-астраханит, обычно содержат в небольших количествах примеси Mn, Cu и Fe, то намагниченность этих примесей складывается с намагниченностью парамагнитных комплексов и изменяет ее ориентацию.

Как указывалось выше, угол  $cI_g$  взят по аналогии с оптическими углом  $cN_g$ , углом между кристаллографической осью  $c$  и осью  $N_g$  оптической индикатрисы [13]. Согласно табличным данным, угол  $cN_g$  является характерным для каждого определенного класса веществ. Изучение углов  $cN_g$  в кристаллах Zn-астраханита показало, что они тоже изменяются с введением парамагнитных примесных ионов Cu, Cr, Mn и Co, и это изменение можно сопоставить с изменением углов  $cI_g$ . Результаты измерений приведены в таблице 2.

Таблица 2

$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$c'N_g$	$c'I_g$
$\text{CrO}_2(\text{OH}_2)_4$	7°	15°
$\text{CoO}_2(\text{OH}_2)_4$	25°	10°
$\text{FeO}_2(\text{OH}_2)_4$	34°	30°
$\text{CuO}_2(\text{OH}_2)_4$	40°	30°
$\text{MnO}_2(\text{OH}_2)_4$	60°	10°

Сравнивая величины, приведенные в таблице 2, можно сделать вывод о том, что в основе ориентационной зависимости углов  $c'N_g$  и  $c'I_g$  лежат одни и те же причины. Вероятно, что изменение, вызываемое введением нового иона в кристаллическую решетку (небольшое смещение лигандов, деформация координационных многогранников), оказывает влияние и на ориентацию осей оптической индикатрисы. Это подтверждает предположения, высказанные в работе [9] об изменении углов  $cN_g$  в пироксенах.

Исследование изменения ориентационной зависимости магнитных осей и осей оптической индикатрисы от концентрации производилось на четырех кристаллах Zn-астраханита с различной концентрацией ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Оказалось, что углы  $c'N_g$  и  $c'I_g$  также изменяются с концентрацией. График этой зависимости приведен на рис. 2. Изменение углов  $c'N_g$  и  $c'I_g$  связано с тем, что общая намагниченность получается при сло-

жении намагниченностей комплекса  $\text{CrO}_2(\text{OH}_2)_4$  и намагниченности примесей, которые находились в химических продуктах. Намагниченности складываются как векторы по известному правилу параллелограмма (рис. 3). При сложении одна сторона параллелограмма, соответствующая намагниченности всего кристалла ( $M_{\text{кр}}$ ), остается постоянной, а вторая сторона, соответствующая намагниченности комплекса  $\text{CrO}_2(\text{OH}_2)_4$  ( $M_{\text{комп}}$ ) с изменением концентрации, меняется, при этом общая намагниченность ( $M_{\text{общ}}$ ) меняет величину и угол с осью. Когда же рассматривается локальный эффект (например, изменение ориентации осей  $g$ -тензора), то изменение углов с концентрацией не наблюдается. Все написанные выше, вероятно, можно отнести и к ориентации осей оптической индикатрисы, так как изменение с концентрацией идет параллельно изменению угла  $c'I_g$  (см. рис. 2). Одинаковый ход кривых опять свидетельствует о том, что в основе ориентационной зависимости осей намагниченности и осей оптической индикатрисы лежат одинаковые причины.

Авторы работы [14] рассматривали изменение распределения примесных ионов Mn между позициями Ca и Mg при нагревании природного диопсида  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ . Они показали, что при температурах  $900^\circ - 1050^\circ$  наблюдается переход ионов Mn, локализованных в Ca-положениях в Mg-положения. Обменная реакция ими записывается следующим образом:

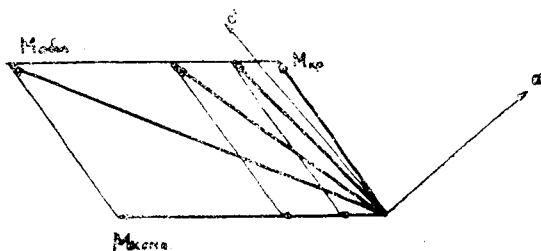
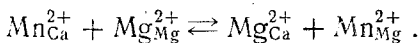


Рис. 3. Сложение намагниченности по правилу параллелограмма.

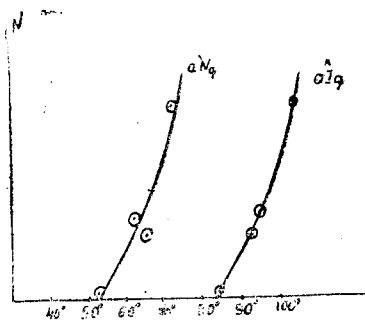


Рис. 2. Концентрационная зависимость углов  $\widehat{aNg}$  и  $\widehat{aIq}$  для примесных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле Zn-астраханита.

Очевидно что, если происходит переход ионов Mn из одного положения в другое, то должно наблюдаться и изменение углов  $c'N_g$  и  $c'I_g$ . Эксперимент подтвердил это предположение. Результаты измерений углов  $c'N_g$  и  $c'I_g$  приведены в таблице 3.

Таблица 3

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	$c'I_g$	$c'N_g$
Не прогретый	55°	46°
Прогретый при 1100°C	34°	36°

Изменение углов  $c'N_g$  и  $c'I_g$  в диопсиде происходит потому, что при переходе ионов меняется концентрация их в позициях Ca и Mg, а последнее приводит к новой ориентации осей. Отличие углов  $c'N_g$ , приведенных в таблице 3, от табличных данных [15] можно объяснить одновременным присутствием в природных диопсидах, наряду с Mn, ионов Fe и других [16].

Из всего этого следует, что ориентационная зависимость осей эллипсоида намагниченности и осей оптической индикатрисы определяется типом примесных ионов, их концентрацией, симметрией и ориентацией парамагнитных комплексов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Най. Физические свойства кристаллов. „Мир“, 1967.
2. Van Vleck. Theory of Electric and Magnetic susceptibilities. Oxford, Univ. Press, 1932.
3. Van Vleck. — Phys. Rev., 41, 208, 1932.
4. Penny and Schlapp. — Phys. Rev., 41, 194, 1932.
5. V. S. Krishana and I. Mookherje. — Phys. Rev., 54, 533, 1938.
6. А. Бозе. — Изв. Академии наук. т. XXI, 6, 1957.
7. Г. Р. Булка, С. В. Веденин, В. М. Винокуров, Т. А. Захарченко, Н. М. Низамутдинов, Р. С. Тухватуллин. — Кристаллография, XVI, I, 1971.
8. В. М. Винокуров, Н. М. Низамутдинов, Р. С. Тухватуллин. — В сб.: Физика минералов. Казань, изд-во КГУ, 1969.
9. В. М. Винокуров. — Известия высш. уч. заведений. 12, 1969.
10. К. Бальхаузен. Введение в теорию поля лигандов. „Мир“, 1964.
11. М. М. Зарипов, Л. Я. Шекун. — В сб.: Парамагнитный резонанс. Казань, Изд-во КГУ, 1964.
12. Ч. Сликтер. Основы теории магнитного резонанса. „Мир“, 1967.
13. А. В. Шубников. Основы оптической кристаллографии. Изд-во АН СССР, 1958.
14. S. Ghose. P. Schinder. — Mineral Soc. Am. Spec., Pap. 2, 51–58, 1968.
15. А. Винчелл, Г. Винчелл. Оптические свойства искусственных минералов. „Мир“, 1967.
16. А. П. Цветков. Труды ИГН. Известия АН СССР, вып. 138, 41, 1951.

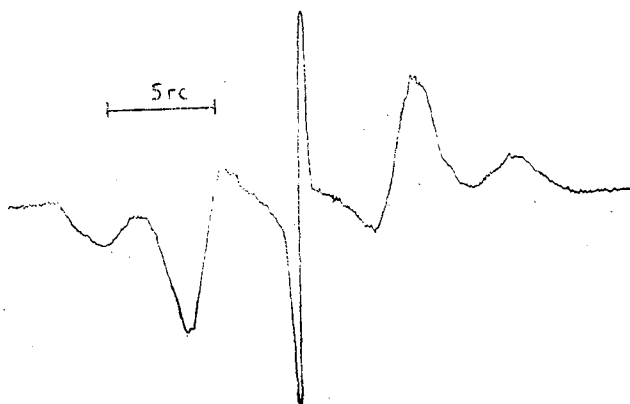
Г. Р. БУЛКА, В. М. ВИНОКУРОВ

## ИЗУЧЕНИЕ СХЕМЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$ МЕТОДОМ ПМР

В различных отраслях химической промышленности наибольшее применение находят две соли двуххромовой кислоты:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Рентгенографическое изучение калиевого бихромата [1] показало, что эта соль образует триклинные пинакоидальные кристаллы с  $a_0 = 7,52\text{Å}$ ,  $b_0 = 13,40\text{Å}$ ,  $c_0 = 7,40\text{Å}$ ,  $\alpha = 98^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ 50'$ ,  $\gamma = 96^\circ 10'$ ,  $z = 4$ . В первой работе по изучению натриевого хромпика [2] было установлено, что  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1/m$  с параметрами  $a_0 = 6,05\text{Å}$ ,  $b_0 = 10,5\text{Å}$ ,  $c_0 = 12,6\text{Å}$ ,  $\beta = 94,9^\circ$ ,  $z = 4$ . В повторном исследовании [3, 4] было установлено, что эта соль кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1$  с параметрами  $a_0 = 6,21\text{Å}$ ,  $b_0 = 10,90\text{Å}$ ,  $c_0 = 12,94\text{Å}$ ,  $\beta = 95^\circ$ ,  $z = 4$ .

Для однозначного установления пространственной группы симметрии  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$  монокристалльные и поликристаллические образцы этой соли были исследованы методами протонного магнитного резонанса (ПМР). Спектры ПМР были получены на спектрометре широких линий ЯМР при следующих условиях съемки: частота автодинного генератора 17,45 мгц, амплитуда модулирующего поля 0,5 гс, скорость прохождения по спектру 0,0486 гс/сек, постоянная времени фазового детектора 4 сек. Форма линии ПМР поликристаллического образца (рис. 1) при комнатной температуре обычна для двухспиновых систем [5], что однозначно отвергает существование в исследуемом соединении анионов  $(\text{HCrO}_4)^-$  и подтверждает результаты работ [2, 3, 4]. Наличие узкого пика на рис. 1 объясняется присутствием свободной воды в образце, (сорбированной поверхностью поликристаллического образца, и в виде включений маточного раствора). Величина дублетного расщепления  $2\alpha = 10,36$  гс приводит к протон-





1. Рис. 1. Спектр ПМР поликристаллического образца  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$ .

протонному расстоянию в  $1,585\text{\AA}$ , что является обычным для кристаллогидратов [6].

Монокристалльные образцы для исследования были получены при медленном испарении водного раствора натриевого бихромата в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Полученные образцы имели средние размеры  $4 \times 1,5 \times 0,8$  см. Были изучены угловые зависимости спектров ПМР при вращении вокруг четырех осей (рис. 2). Совокупность экспериментальных точек может быть объяснена наличием восьми протон-протонных направлений в элементарной ячейке натриевого бихромата, связанных элементами симметрии не выше  $C_{2h}^n$ . Эти восемь направлений задаются следующими значениями углов  $\varphi$  и  $\rho$ , где  $\varphi$  угол от положительного направления оси  $b_0$ ,  $\rho$ -угол от положительного направления оси  $a_0$  в плоскости  $a_0c_0$  (табл. 1).

Таблица 1

	1	2	3	4
$\varphi$	$+30^\circ$	$+43^\circ$	$+55^\circ$	$+57^\circ$
$\rho$	$\pm 35^\circ$	$\pm 0^\circ$	$\pm 33^\circ$	$\pm 22^\circ$

Результаты, приведенные в табл. 1, однозначно указывают, что найденные векторы занимают общие позиции кристаллической решетки. Учитывая вышеизложенное и тот факт, что в элементарной ячейке содержится четыре формульные единицы  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , экспериментально полу-

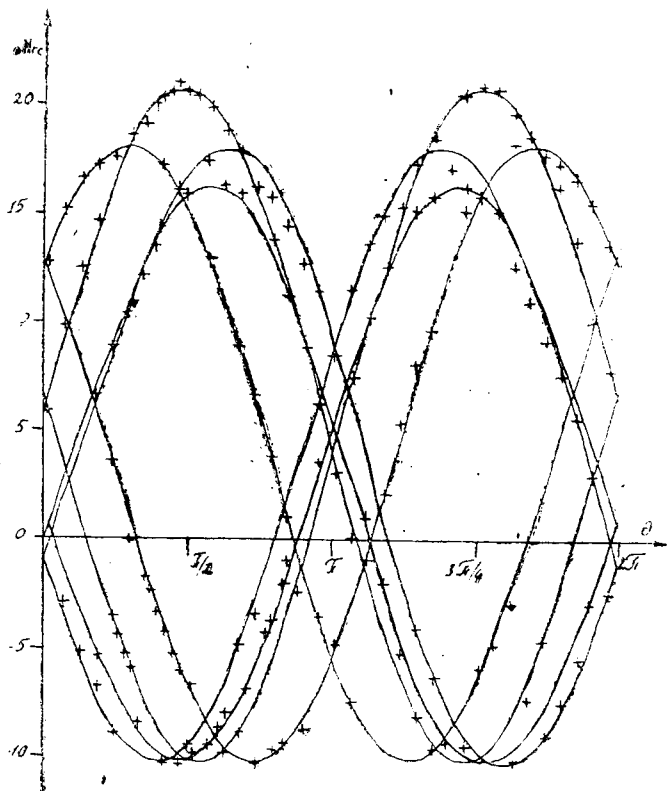
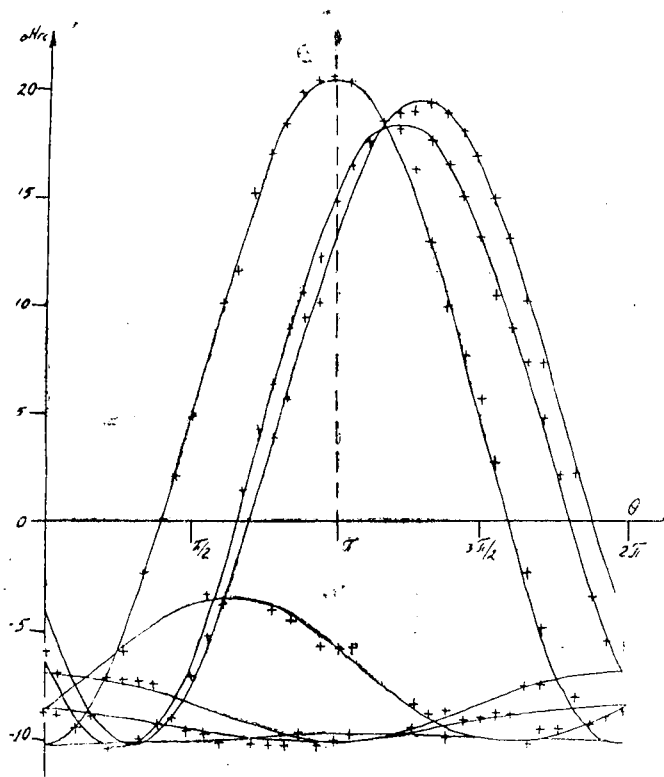


Рис. 2. Угловые зависимости спектров ПМР в  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$ .

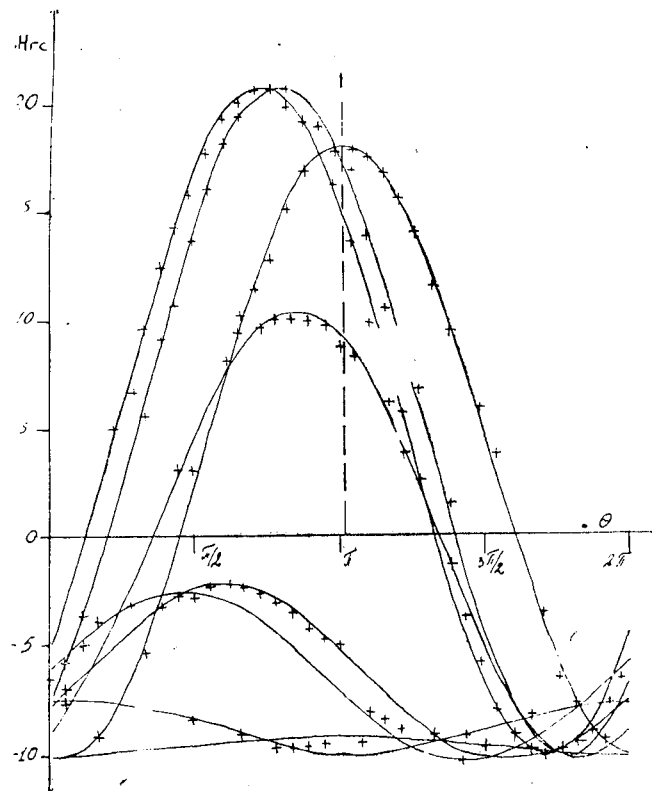
а) ось вращения монокристалла  $\perp$  (001);

ченный набор векторов может быть описан только в том случае, если кристалл имеет симметрию  $P_2^n$  или  $P_s^n$ . Таким образом, из двух предложенных по данным рентгеноструктурного анализа структур следует выбрать для  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$  пространственную группу симметрии  $P_{21}$ .

Изучение структуры натриевого хромпика [3,4] показывает, что основной мотив его структуры образован искаженными Na-полиэдрами, образующими цепочки в плоскости (010). Эти цепочки связаны между собой диортогруппами  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Кислороды воды и диортогрупп образуют в структуре неравномерные чередующиеся вдоль [010] слои: в одном слое лежит четыре кислорода, второй слой состоит из десяти кислорода, принадлежащих только диортогруппам. Анализ структуры показывает, что несогласованность этих плоских



б) ось вращения монокристалла параллельна (001) и образует угол в  $43^\circ$  с осью  $b_0$ ;



в) ось вращения монокристалла параллельна (001) и образует угол в  $60^\circ$  с осью  $b_0$ .

сеток может компенсироваться только за счет образования водородных связей между слоями. Для нахождения схемы водородных связей в кристалле будем исходить из следующих предположений: а) мостиковый кислород диортогруппы не участвует в образовании связей (заряд на мостиковом кислороде  $> +3$ ), б) водородная связь не может быть образована между кислородом воды и кислородом диортогруппы, входящими в один и тот же натриевый полиэдр (в этом случае ион  $H^+$  должен входить в ближайшее окружение  $Na^+$ ). При этих предположениях в образовании водородной связи между кислородными слоями будут участвовать пять атомов водорода, а оставшиеся три атома образуют водородные связи внутри водно-кислородного слоя.

Исходя из предложенной схемы водородных связей и результатов работ [6, 7], легко определить координаты атомов водорода в кристаллической решетке (табл. 2).

Таблица 2

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H <sub>1</sub>	-0,080	0,715	0,250
H <sub>2</sub>	-0,177	0,589	0,286
H <sub>3</sub>	0,375	0,603	0,054
H <sub>4</sub>	0,201	0,710	0,054
H <sub>5</sub>	0,104	0,558	0,577
H <sub>6</sub>	0,292	0,637	0,535
H <sub>7</sub>	0,494	0,591	0,835
H <sub>8</sub>	0,692	0,674	0,780

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Кузьмин, В. В. Ильюхин, Н. В. Белов. — ДАН СССР, 173, № 5, 1068 (1967).
2. J. A. Campbell. — Acta cryst., 9; 192, (1956).
3. Ю. А. Харитонов, Э. А. Кузьмин, Н. В. Белов. — ДАН СССР, 186, № 1, 96, (1969).
4. Ю. А. Харитонов, Э. А. Кузьмин, Н. В. Белов. — Кристаллография, 15, вып. 5, 942, (1970).
5. G. E. Rake. — J. Chem. Phys. 16, № 4, 327, (1948).
6. El. Saffar. Z. M. — J. Chem. Phys. 45, 4643, (1966).
7. Г. Р. Булка, С. В. Веденин, В. М. Винокуров, Т. А. Захарченко, Н. М. Низамутдинов, Р. С. Тухватуллин. — Кристаллография, 16, вып. 1, 138, (1971).

Г. Р. БУЛКА, В. М. ВИНУКUROB

## ПРОТОННЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$

Среди солей двухромовой кислоты и щелочных металлов (обычно называемых хромпиками) только две содержат в своем составе воду —  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Рентгено-структурные исследования [1,2] позволили установить, что  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1$  и не содержит анионов  $(\text{HCrO}_4)^-$ . Изучение натриевого хромпика методами протонного магнитного резонанса (ПМР) [3] подтвердило результаты предыдущих работ и позволило определить положение атомов водорода в решетке этого кристаллогидрата. Изучение структуры натриевого хромпика [4] показало, что  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в пространственной группе с  $a_0 = 13,30\text{Å}$ ,  $b_0 = 7,51\text{Å}$ ,  $c_0 = 7,67\text{Å}$ ,  $\beta = 93^\circ 30'$ ,  $z = 4$ . На основании анализа межпротонных расстояний и результатов ИК-спектроскопии авторы [4] высказали предположение, что данное соединение не является „чистым“ кристаллогидратом, и предположили для литиевого бихромата формулу  $\text{Li}_2\text{H}_4\text{Cr}_2\text{O}_9$ .

Для однозначного установления правильной химической формулы литиевого хромпика поликристаллические и монокристалльные образцы этой соли были исследованы методами ПМР. Спектры поли- и монокристалльных образцов были получены на спектрометре ЯМР широких линий при условиях, описанных в работе [3]. Форма линии поликристаллического образца  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$  подобна форме линии для  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$  [3], с узким пиком, обязанным как протонам сорбированной воды, так и протонам воды маточного раствора, захваченного растущим кристаллом. Величина дублетного расщепления  $2\alpha = 11,38$  гс отвечает протон-протонному расстоянию в  $1,550\text{Å}$  и указывает на то, что литиевый бихромат является кристаллогидратом.

Для обоснования схемы водородных связей и определения позиций атомов водорода, согласно [5], были получены крупные монокристаллы литиевого хромпика со средними разме-

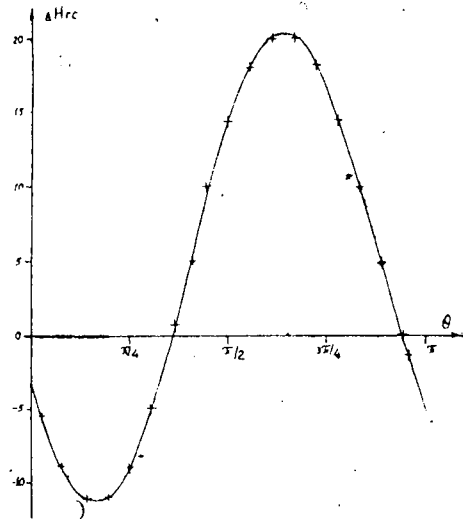
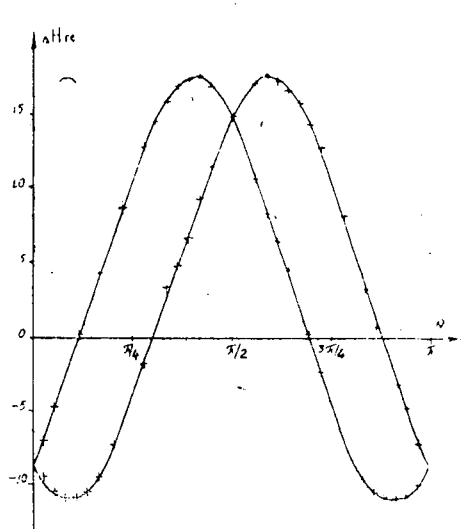


Рис. 1. Угловая зависимость спектров ПМР монокристалла:

а) вращение монокристалла вокруг оси,  
 $\parallel [010]$ ;

б) вращение монокристалла вокруг оси,  
 $\perp (011)$ .

рами  $0,8 \times 0,8 \times 3$  см. Монокристаллы для исследования были выращены при медленном испарении водного раствора литиевого бихромата в эксикаторе над концентрированной серной кислотой в атмосфере азота. Была изучена угловая зависимость спектров ПМР при вращении кристалла вокруг оси  $[010]$  и оси  $\perp (011)$ .

Характер угловых зависимостей и наличие в ячейке литиевого бихромата четырех формульных единиц  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$  показывает, что эта соль кристаллизуется в пространственной группе  $C2/c$ .

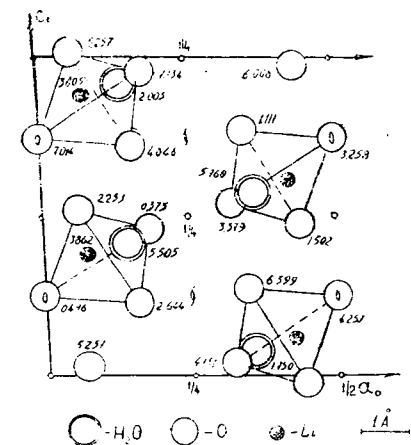


Рис. 2. Проекция структуры литиевого бихромата на  $(010)$ .

В элементарной ячейке имеется только две ориентации протон-протонного вектора, которые задаются следующими угла-

ми относительно кристаллографических осей:  $\alpha = a_0 r = 120^\circ$ ,

$\beta = b_0 r = 90^\circ \pm 17^\circ$   $\gamma = c_0 r = 32^\circ 30'$ , где  $r$  — протон-протонный

вектор. Анализ межатомных расстояний в структуре  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2) показывает, что при такой ориентации протон-протонного вектора водородная связь может быть образована только с кислородами  $\text{O}_3$  диортогрупп.

Образование водородной связи должно приводить к увеличению расстояния  $\text{Cr}-\text{O}$  в  $\text{Cr}$ -полиэдрах из-за поляризующего действия атома водорода. Действительно, анализ структуры приводит к расстоянию  $\text{Cr}-\text{O}_3 = 1,84 \text{ \AA}$  в то время, как  $\text{Cr}-\text{O}_2 = 1,52 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cr}-\text{O}_1 = 1,62 \text{ \AA}$  [4]. Подобное увеличение расстояния в полиэдрах, участвующих в образовании водородной связи, наблюдалось ранее в работах [7,6]. Таким образом, в структуре литиевого хромпика атом кислорода  $\text{O}_3$  участвует в образовании двух водородных связей, что, по-видимому, и приводит к малой изотропной температурной поправке  $-0,17$  (средняя по структуре  $= 1,97$ ) [4].

Исходя из [5], при выбранной схеме водородных связей легко определить позиции атомов водорода в решетке:

	X	Y	Z
$\text{H}_1$	0,206	0,772	0,305
$\text{H}_2$	0,153	0,712	0,469

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Харитонов, Э. А. Кузьмин, Н. В. Белов. — ДАН СССР, 186, № 1, 96, 1969.
2. Ю. А. Харитонов, Э. А. Кузьмин, Н. В. Белов. — „Кристаллография“, 15, вып. 5. 942, 1970.
3. Г. Р. Булка, В. М. Винокуров. Магнитные и оптические свойства минералов и горных пород. — Физика минералов, вып. 4. Казань, Изд-во КГУ, 1972.
4. Н. Д. Датт, И. В. Раннев, Т. Г. Баличева, Р. П. Озеров — „Кристаллография“, т. 15, вып. 5. 949, 1970.
5. Elsaffar Z. M. — J. Chem Phys., 45, 4643, 1966.
6. Г. Р. Булка, С. В. Веденин, В. М. Винокуров, Т. А. Захарченко, Н. М. Низамутдинов, Р. С. Тухватуллин. — „Кристаллография“, 16, вып. 1. 138, 1971.
7. Г. Р. Булка, С. В. Веденин, В. М. Винокуров. — Сб. Физика минералов. Казань, Изд-во КГУ, 1969.



С. В. ВЕДЕНИН, В. М. ВИНОКУРОВ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ГРАНУЛЯРНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ НЕФТИ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

Одной из важных характеристик физических свойств горных пород, наряду с пористостью и эффективной пористостью, является проницаемость. Под проницаемостью пористой среды понимают способность среды пропускать через себя жидкость или газ, или смесь жидкостей и газа при наличии градиента давления.

Почти все осадочные породы: пески, песчаники, известняки, доломиты и даже глины обладают проницаемостью. Но глины, некоторые известняки и доломиты имея значительную пористость, показывают проницаемость только для газа при относительно больших градиентах давления. Это, в частности, объясняется тем, что породы имеют узкие капиллярные поры, оказывающие сопротивление при протекании жидкости и даже газа.

Следует отметить, что проницаемость среды зависит как от выбора направления протекания жидкости и газа так и от формы частичек, слагающих породу. Проницаемость зависит также от направления протекания пластовых вод, несущих цементирующие примеси, а также и от характера движения самой жидкости и газа. При нарушении линейного закона фильтрации или при движении газированной жидкости или смеси жидкостей, а также при нарушении ламинарного движения проницаемость пористой среды уменьшается. Поэтому при изучении проницаемости нефтесодержащих пород определяется не только проницаемость, характеризующая свойства породы, но и физико-химические свойства жидкостей и газов и характер их движения.

Принятой единицей для измерения относительной проницаемости служит дарси [1]:

$$K_d = K_\phi 1,02^{-1} \cdot 10^8, \quad (1)$$

где  $K_d$  — коэфф. проницаемости в дарси,  $K_\phi$  — коэфф. проницаемости в  $см^2$ .

Коэффициент проницаемости  $K_{\phi}$  определяется из закона линейной фильтрации Дарси:

$$K_{\phi} = \frac{q \cdot \Delta l \cdot \mu}{\Delta P}, \quad (2)$$

где  $q$  — расход жидкости за 1 сек через 1  $см^2$ ,  $\mu$  — динамическая вязкость жидкости,  $\frac{\Delta l}{\Delta P}$  — градиент давления,  $K_{\phi}$  — коэфф. проницаемости.

Следовательно, 1 дарси — это расход жидкости или газа в 1  $см^3/сек$  с вязкостью в 1 сантипуаз через поперечное сечение 1  $см^2$  при перепаде давления в 1 физическую атмосферу (760 мм Hg) на 1 см длины пористой среды.

В настоящее время существует несколько приборов для определения проницаемости кернов. По принципу действия они мало отличаются друг от друга. В одних аппаратах определение проницаемости производится газом при высоком или низком давлениях, в других — водой, в третьих — водой и газом и др. Определение проницаемости кернов в этих установках довольно трудоемкий и длительный процесс.

В работах [2, 3, 4] показано применение методов ЯМР к изучению свойств жидкостей в пористых средах. Корринга, Сиверс и Торри [2] предложили модель релаксации поляризованных спинов протонов водородсодержащих жидкостей, находящихся в порах твердого тела. Согласно модели Корринга, Сиверса и Торри, жидкость в порах разделяется на основе отношения поверхности к объему. Времена релаксации, согласно этой модели, находятся по формуле:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_b} + \frac{V_s}{V_{bE}} \cdot r_s, \quad (3)$$

где  $r_s = \left( \frac{1}{T_{1S}} + T_m \right)$ ,  $V_s$  — объем связанной воды,  $T_1$  — спин-решеточное время релаксации связанной воды,  $T_m$  — среднее время жизни протонов в связанном объеме  $V_{bE}$  — объем свободной воды (не находящейся под влиянием поверхности) с временем релаксации  $T_b$ .

Сиверс показал, что сигнал ЯМР пропорционален сумме сигналов от каждой части порового пространства, разделенного на основе отношения поверхности к объему:

$$V \sim \Phi \sum_i f_i \exp\left(-\frac{t}{T_{1i}}\right)$$

или

$$\left(\frac{V}{V_0}\right) \cdot 100 = A \exp\left(-\frac{t}{T_{1A}}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{T_{1B}}\right) + C \exp\left(-\frac{t}{T_{1C}}\right), \quad (4)$$

где  $V_0$  — амплитуда сигнала ЯМР в момент времени  $t=0$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  — процентное содержание жидкости в частях порового пространства с временами  $T_{1A}$ ,  $T_{1B}$ ,  $T_{1C}$ .

Для песчаников проницаемость определяется формулой:

$$K = A_1 \alpha_1. \quad (5)$$

Эта формула используется в работе [3]. Здесь  $\alpha$  — параметр ЯМР однокомпонентной системы, он равен:

$$\alpha_1 = \frac{A_1 \Phi}{100} \left(\frac{T_{1i} \cdot T_b}{T_b - T_{1i}}\right)^2, \quad (6)$$

а

$$A_1 = \frac{(hr_S)}{\tau}, \quad (7)$$

где  $\frac{A_1 \Phi}{100} = m_{\text{эфф}}$  — эффективная пористость, т. е. поровое пространство занятое жидкостью со временем  $T_{1i}$ ,  $T_b$  — время релаксации жидкости, находящейся в объеме с очень малым отношением поверхности к объему,  $h$  — толщина слоя жидкости в поре,  $\tau$  — „извилистость“ порового пространства.

Соотношение (5) в работе [3] было приведено к виду:

$$K = A \alpha^S, \quad (8)$$

где  $A$  и  $S$  подбираются экспериментально.

Если жидкость, находящуюся в поровом пространстве, рассматривать трехкомпонентной (свободная, связанная и прочно связанная) согласно уравнения (4), то параметр  $\alpha$  определяется:

$$\alpha_3 = m_{\text{эфф. своб.}} \left(\frac{T_1 \cdot T_b}{T_b - T_1}\right)^2 + m_{\text{эфф. связ.}} \left(\frac{T'_1 \cdot T_b}{T_b - T'_1}\right)^2 + m_{\text{эфф. пр. связ.}} \left(\frac{T''_1 \cdot T_b}{T_b - T''_1}\right)^2, \quad (9)$$

где  $m_{\text{эфф. своб.}}$  и  $T_1$  — эфф. пористость и время спин-решеточной релаксации свободной воды,  $m_{\text{эфф. связ.}}$  и  $T'_1$  — эфф. пористость и время релаксации связанной воды,  $m_{\text{эфф. пр. связ.}}$  и  $T''_1$  — эфф. пористость и время релаксации прочносвязанной воды.

Если предположить, что факторы, действующие на параметр  $A$  в уравнении (8) одни и те же для трех фаз воды, тогда (8) запишется:

$$K = A_3 \alpha_3^3. \quad (10)$$

На практике относительно просто (графически) определить две компоненты жидкости находящейся в поровом пространстве — свободную с  $T_1$  и связанную с  $T'_1$ . Третья компонента, отвечающая прочносвязанной воде, имеет малую величину (менее 5%) и ею можно пренебречь. Тогда уравнение (9) примет вид:

$$\alpha_2 = m_{\text{эфф. своб.}} \left( \frac{T_1 \cdot T_b}{T_b - T_1} \right)^2 + m_{\text{эфф. связ.}} \left( \frac{T'_1 \cdot T_b}{T_b - T'_1} \right)^2, \quad (11)$$

а уравнение (8):

$$K = A_2 \alpha_2^2. \quad (12)$$

Определение проницаемости импульсным методом ЯМР производилось по формуле  $K = \alpha_2$  для 42 карбонатных и 105 терригенных коллекторов Ромашкинского, Тавель-Ямашинского и Арланского месторождений.

Сравнение коэффициентов пористости, определенных обычными методами в лабораториях физики нефтяного пласта и полученных импульсным ЯМР методом, произведенное по методу наименьших квадратов, показало коэффициент корреляции  $r = 0,60$  для карбонатных образцов и  $r = 0,52$  для терригенных образцов.

Зависимость проницаемости от параметра  $\alpha_2$  получена статистическим анализом данных, нанесенных на графики рис. 1 и 2. Для этого уравнение (12) сначала было приведено к линейному виду логарифмированием:

$$\lg K = S_2 \lg \alpha_2 + \lg A_2. \quad (13)$$

Для вычисления коэффициентов  $S_2$  и  $\lg A_2$  использовался метод наименьших квадратов [5]. Коэффициент корреляции  $r$  между  $\lg \alpha_2$  и  $\lg K$ , ошибка  $S_0$ ,  $\lg A_2$  и  $\text{tg } \varphi$  угла наклона определены также этим методом и приведены в таблице.

Количество образцов	Корреляционные коэффициенты						
	$S_2$	$\lg A_2$	$r$	$S_0$	$A_2$	$\text{tg } \varphi$	$b$
42 (карбонат)	0,848	0,467	0,82	$\pm 0,46$	2,93	$40^\circ 17'$	0,467
105 (терриген)	0,657	0,921	0,81	$\pm 0,25$	8,346	$33^\circ 20'$	0,66

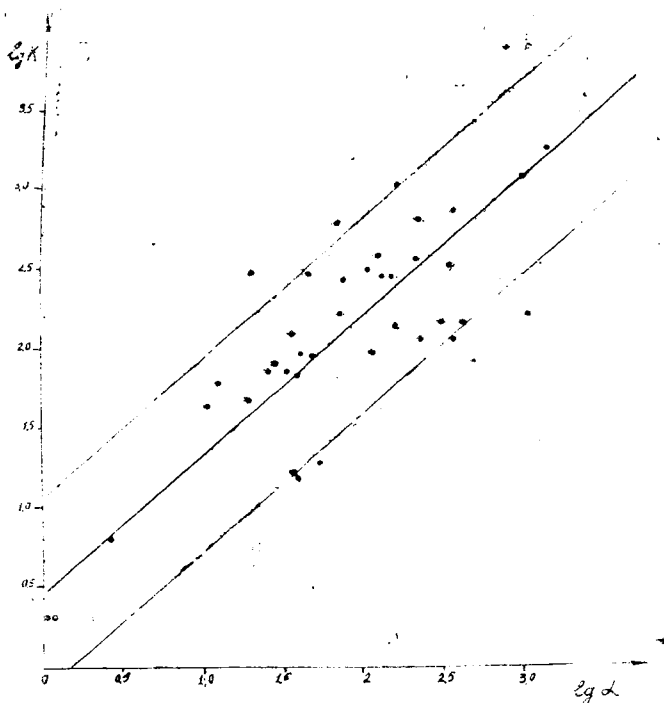


Рис. 1. Проницаемость карбонатных коллекторов в зависимости от параметра  $\alpha$ .

В окончательном виде проницаемость карбонатных коллекторов имеет вид:  $K = 2,93 \cdot (10^{-7} \alpha)^{0,85}$ , а для терригенных образцов:  $K = 8,35 \cdot (10^{-4} \alpha)^{0,66}$ . Здесь проницаемость  $K$  в миллиарды, а времена релаксации  $T_b$ ,  $T_1$ ,  $T_1'$  в миллисекундах. Относительно небольшое значение коэффициентов корреляции  $r = 0,60$  и  $r = 0,52$  для карбонатных и терригенных коллекторов, соответственно, можно объяснить, вероятно, следующими причинами.

Проницаемость коллекторов очень сильно зависит от состава их цемента и глинистых примесей. Исследование коллекторов производилось после неоднократной экстракции, насыщений и сушки коллекторов. Очевидно, что эти процедуры сильно влияют на состояние порового пространства.

Известно, что размеры образца исследуемого ядра сильно влияют на значение коэффициента проницаемости. Многочисленные экспериментальные исследования показали [1 и др.], что длина образца влияет значительно сильнее, чем его диаметр. Экспериментально установлено, что длина образца

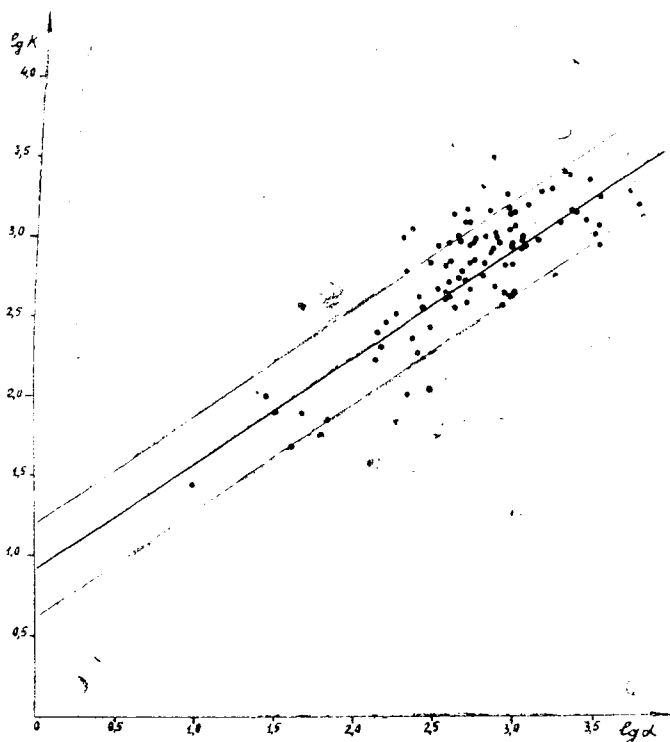


Рис. 2. Проницаемость терригенных коллекторов в зависимости от параметра  $\alpha$ .

не должна быть менее 30 мм. При соблюдении этого условия диаметр образца почти не вносит погрешностей в коэффициент проницаемости. Однако при определении физических параметров коллекторов импульсным методом ЯМР образец имеет размеры не более 15 мм в диаметре и длине. Это последнее и могло стать причиной сравнительно низких значений коэффициентов корреляции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Котяхов. Основы физики нефтяного пласта М., Гостоптехиздат, 1956.
2. J. Korringa, D. O. Seevers, H. C. Torrey. — Phys. Rev., 127, N 4, 1143, 1962.
3. A. Timm. — J. Petr. Techn., 6. 755, 1969.
4. J. A. Zimmerman and W. E. Brittin. — J. Phys. Chem, 61, 1328, 1957.
5. П. А. Рыжов, В. М. Гудков. Применение математической статистики при разведке недр. М., „Недра“, 1966.

А. Л. СТОЛОВ, Ж. С. ЯКОВЛЕВА

## ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДВОЙНЫХ НИТРАТОВ

Среди кристаллических систем, объединенных в гомологические группы, одной из наиболее обширных является серия кристаллов двойных нитратов типа  $TR_2Me_3(NO_3)_{12} \times 24H_2O$ , где  $TR$  — трехзарядный редкоземельный ион (либо  $Vi^{3+}$ ),  $Me$  — двухзарядный ион группы железа (либо  $Mg, Zn$ ). Ввиду возможности спектроскопического изучения обоих ионов, входящих в решетку кристаллов, последние представляют благоприятный объект для изучения влияния слабых изменений параметров кристаллического поля на структуру энергетических уровней активаторных и собственных центров. В известных нам работах, посвященных спектроскопии двойных нитратов, как правило, анализируются лишь отдельные члены гомологического ряда и не делается попытки установить корреляцию между параметрами спектра и структурой решетки.

Сведения о расположении ионов в кристаллической ячейке двойных нитратов весьма скудны. Имеется лишь одна кристаллографическая работа [1], в которой дается полное описание структуры решетки  $Ce-Mg$ -нитрата. Согласно этой работе решетка включает в себя три комплекса: комплекс  $[Ce(NO_3)_6]^{3+}$  с центральным ионом, окруженным 12-ю атомами кислорода и два неэквивалентных комплекса  $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ . В последнем случае атомы кислорода располагаются по вершинам искаженного октаэдра, причем в двух комплексах этого типа степень искажения октаэдра различная. Структура других кристаллов группы двойных нитратов не изучалась. Предполагается, что она аналогична структуре  $Ce-Mg$ -нитрата. Более того, можно ожидать, не только качественной, но и количественной тождественности параметров кристаллических решеток всего ряда, поскольку замена ионов  $Me$  и особенно  $TR$  относительно мало меняет физико-химические свойства соединения. Можно было ожидать также, что ввиду достаточной изоляции комплексов  $[TR(NO_3)_6]^{3+}$  и

$[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  друг от друга замена иона в одном комплексе не должна сказываться на свойствах другого комплекса. Тем не менее скудные сведения по ЭПР ионов  $\text{Co}^{2+}$  в решетках La-Mg [2], Ce-Mg [3] и Bi-Mg [4]-нитратов свидетельствуют о том, что замена TR иона влияет по крайней мере на степень искажения октаэдрической симметрии кристаллического поля в центре водного комплекса. Обратное влияние иона Me на спектр  $\text{Pr}^{3+}$  отмечается Хельвеге [5].

В настоящей работе приводятся результаты спектроскопического исследования комплексов  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в ряду основ двойных нитратов.

Кристаллы выращивались по обычной методике [6] кристаллизацией из водного раствора солей  $\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  в дистиллированной воде. Были получены следующие двойные нитраты: Ce-Mg, Pr-Mg, Nd-Mg, La-Co, Pr-Co, Gd-Co, La-Mg, La-Mn, La-Ni, Pr-Zn, Pr-Mn. Как правило, исследовались спектры ионов, 100% входящих в соответствующую подрешетку, хотя эквивалентные результаты были получены и на образцах, содержащих смешанные комплексы ионов  $\text{Me}^{2+}$ . Спектры регистрировались на приборах ИСП-21 (0,3 — 0,4 мкм), ИСП-51, СФ-10 (0,4-0,75 мкм), ИКС-14 (0,75 — 2 мкм) и UR-10 (2—10 мкм).

### Результаты эксперимента

1. В ИК спектрах кристаллов<sup>1</sup> наблюдались интенсивные полосы воды, связанной с комплексами  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ <sup>2</sup>. Различаются валентные симметричные ( $3400 \text{ см}^{-1}$ ), антисимметричные ( $3600 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационные ( $1600 \text{ см}^{-1}$ ) колебания, причем, наряду с основными интенсивными полосами, наблюдается ряд более слабых полос, обязанных участию внутренних колебаний комплекса [7].

На рис. 1 приведено положение наиболее интенсивных полос. Спектры сгруппированы в гомологические серии, в каждой из которых меняется лишь один ион. Из рис. 1 следует, что частота деформационных колебаний практически не меняется во всем гомологическом ряду. В то же время валентные колебания оказываются чувствительными к изменению окружения. Анализ результатов, представленных на рис. 1, позволяет сделать следующие выводы. Замена редкоземельного иона слабее влияет на валентные колебания во-

<sup>1</sup> Для получения ИК спектров тонкие кристаллические пленки наносились на пластины бескислородного стекла.

<sup>2</sup> Шесть молекул воды (из 24), не участвующих в образовании комплексов, дают относительно малый вклад в суммарный ИК спектр.



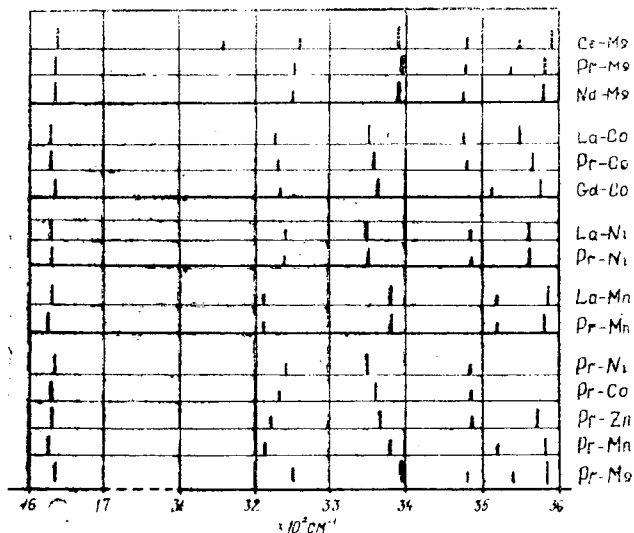


Рис. 1. ИК-спектры двойных нитратов.

ды, нежели замена иона Me. Только в случае кобальта влияние редкоземельного иона оказывается существенным. По-видимому, последнее можно объяснить относительной неустойчивостью комплекса  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [8] и вследствие этого большей чувствительностью к внешним воздействиям.

Интерес представляет серия кристаллов двойных нитратов Pr-Me. Уменьшение частоты валентных колебаний в этой серии (а, следовательно, и энергии ОН-связи) происходит в последовательности: Mg, Mn, Zn, Co, Ni. Эта последовательность соответствует росту энергии взаимодействия Me-O. Аналогичная последовательность в росте энергии связи Me-O была ранее установлена по спектрам ионных растворов ацетона [9]<sup>1</sup>. Заметим, что при всех взаимодействиях молекулы воды, приводящих к понижению частот валентных колебаний (например, ассоциация), частота деформационных колебаний меняется мало.

Объяснение наблюдаемого влияния центрального иона на спектр воды не может быть дано лишь в рамках чисто электростатического (ион-дипольного) взаимодействия, поскольку упомянутая последовательность активности ионов не соответствует последовательности изменения их ионных радиу-

<sup>1</sup> В работе [9] так же как и в нашем случае наблюдалось уменьшение частоты валентных колебаний C=O связи при увеличении энергии взаимодействия Me-O.

сов [10] и, следовательно, поляризующей способности в условиях плотной упаковки. Более вероятной причиной длинноволнового сдвига валентных колебаний воды является изменение степени ковалентности связи  $Me-O$ , обусловленной образованием донорно-акцепторного взаимодействия за счет неподеленной пары атома кислорода. Процент ковалентности повышается при переходе от ионов, находящихся в  $S$ -состоянии:  $Mg(p^6s_0)$ ,  $Mn(d^5s)$ ,  $Zn(d^{10}s)$ , к ионам, обладающим нескомпенсированным орбитальными моментами  $Co(d^7^4f)$  и  $Ni(d^8^3f)$ .

Следующее из рис. 1 заключение о росте энергии связи  $Me-O$  в ряду  $TR-Co$  нитратов по мере роста радиуса иона  $TR$  может быть объяснено тем, что расталкивание  $TR$  ионом молекул  $NO_3$  приводит к сжатию водных комплексов и тем самым к уменьшению длин  $Me-O$  связей.

Отметим также, что изменение энергии  $Me-O$  связи сопровождается несимметричной деформацией водного комплекса. На это указывает незакономерное изменение числа и положения слабых полос, связанных с валентными  $OH$  колебаниями и внутренними колебаниями водного комплекса при замене центральных ионов ( $Me$  либо  $TR$ ).

2.1. Дополнительная информация относительно изменения структуры водных комплексов в ряду двойных нитратов может быть получена из анализа электронных спектров ионов  $Me$ . Однако значительная ширина полос в спектрах  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  ограничивает чувствительность такого исследования. Узкие линии  $Mn^{2+}$ , наблюдающиеся в области  $25 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  и  $27 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  также малочувствительны к изменению величины кристаллического поля, поскольку они возникают в результате перехода на уровни  ${}^4E_g$ ,  ${}^4A_{1g}({}^4G)$  и  ${}^4T_{2g}({}^4D)$ , положение которых (в кубическом приближении) не зависит от  $Dq$ . В таблице приведены волновые числа электронных уровней иона  $Mn^{2+}$  в кристалле  $Pr-Mn$ -нитрата. В других основах двойных нитратов ( $Ce-Mn$  и  $La-Mn$ ) спектры иона  $Mn$  аналогичны, хотя заметен небольшой синхронный сдвиг ( $1-2 \text{ см}^{-1}$ ) всех уровней:

Анализ зеемановского расщепления электронных линий  $Mn^{2+}$  [11] позволил заключить, что эти линии принадлежат двум неэквивалентным комплексам. Различие в структуре этих комплексов существенно не сказывается на положении энергетических уровней  $Mn^{2+}$  (максимальный сдвиг уровней  $70 \text{ см}^{-1}$  (и в спектрах ионов  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  такое различие маскируется в ширине линий).

Наряду с чисто электронными переходами наблюдались электронно-колебательные повторения (рис. 2), связанные

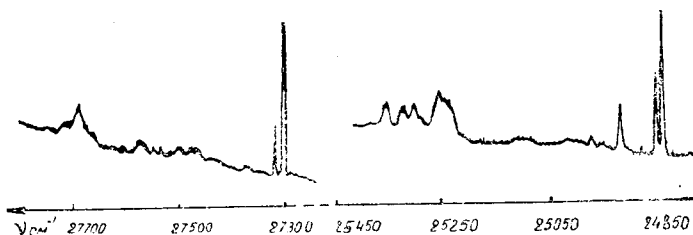


Рис. 2. Спектры поглощения иона  $Mn^{2+}$  в  $Pr_2Mn_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$ :

- а) Переход  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g(G)$ ;  
 б)  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{2g}(D)$ .

с участием внутренних кристаллических колебаний. Поскольку выбор бесфононной линии, соответствующей электронно-колебательному спектру, остается неопределенным, подсчет колебательных частот не может быть осуществлен. Тем не менее, анализ этих спектров позволяет сделать следующие заключения.

а) Все колебательные повторения относятся только к одной электронной линии в каждом из переходов (структура электронно-колебательного спектра не повторяет структуру электронного).

б) Число колебательных спутников и их положение относительно электронных линий, наблюдаемых на переходах  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g}(G)$  и  ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{2g}(D)$ , различны и, следовательно, они относятся к различным водным комплексам.

в) Различие колебательных спектров двух водных комплексов, а также комплекса  $[TR(NO_3)_6]^{2+}$  свидетельствует о слабой связи их внутренних колебаний.

г) В отличие от колебаний комплекса  $[TR(NO_3)_6]^{2+}$ , чувствительных к любой замене иона  $Me$ , колебания водного комплекса в нитратах  $La-Mn$  и  $Pr-Mn$  одинаковы.

2.2. Спектры поглощения иона  $Co^{2+}$  в кристаллах  $La-Co$  и  $Gd-Co$  нитратов<sup>1</sup> имеют вид, характерный для центров в октаэдрическом окружении [12]. Две широкие полосы в областях  $8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  и  $17 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3а) относятся к разрешенным по спину переходам из основного состояния  ${}^4T_{1g}(F)$  на уровни  ${}^4T_{2g}(F)$  и  ${}^4T_{1g}(P)$ .

Понижение температуры до  $77^\circ K$  приводит к появлению на коротковолновом крыле видимой полосы ряда узких поляризованных линий, положение которых существенно меня-

<sup>1</sup> В кристалле  $Pr-Co$  нитрата спектр иона  $Pr^{3+}$  накладывается на спектр  $Co^{2+}$ .

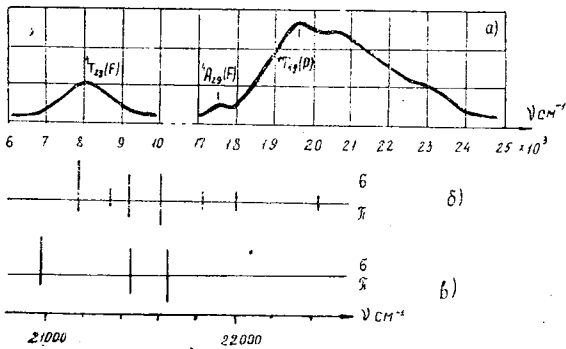


Рис. 3. Спектры поглощения иона  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{TR}_2\text{Co}_3(\text{NO}_3)_{12} \times 24\text{H}_2\text{O}$ :

- а) Широкие полосы при температуре  $300^\circ\text{K}$ ;  
 б) Узкие полосы при  $4,2^\circ\text{K}$  в  $\text{La}_2\text{Co}_3(\text{NO}_3)_{12} \times 24\text{H}_2\text{O}$ ;  
 в) в  $\text{Gd}_2\text{Co}_3(\text{NO}_3)_{12} \times 24\text{H}_2\text{O}$  в двух поляризациях:  
 $\sigma$  —  $E_{\parallel}$  оси кристалла,  $\pi$  —  $E_{\perp}$  оси кристалла.

ется при замене иона La на Gd. Аналогичные линии наблюдались раньше в спектрах иона  $\text{Co}^{2+}$  в других основах [13] и появление их связывается с расщеплением основной полосы за счет совместного действия спин-орбитального взаимодействия и возмущения более низкой симметрии. Сопоставление спектров иона  $\text{Co}^{2+}$  в двух основах (La-Co и Gd-Co-нитратах) показывает следующее.

В соответствии с результатами, описанными в п. 1 кристаллическое поле в комплексах  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  La-Co-нитрата больше, чем в кристалле Gd-Co-нитрата. Величины  $Dq$  равны соответственно  $930 \text{ см}^{-1}$  и  $880 \text{ см}^{-1}$ . Существенным изменением  $Dq$  и несимметричной деформацией комплекса можно объяснить также изменение в характере спин-орбитального расщепления видимой полосы в спектрах двух основ.

Нами были сопоставлены спектры комплексов  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  двойного нитрата La-Co со спектрами октаэдрических комплексов, входящих в решетку астраханита  $(\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  [14]. В последнем случае кислородный октаэдр (от 4-х молекул воды и 2-х ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ) более деформирован (сжат по оси  $C_4$ ) нежели в двойных нитратах, хотя среднее расстояние Co-O остается почти неизменным ( $2,11$  и  $2,06 \text{ \AA}$ ). Соответствующая корреляция имеет место в оптических спектрах: при неизменности величины  $Dq$  наблюдается существенное уширение видимой полосы, т. е. рост числа компонент

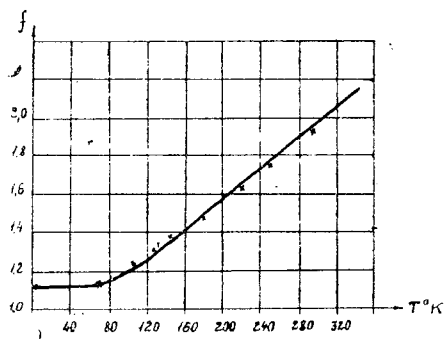


Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности полосы при  $19607\text{ см}^{-1}$  в  $\text{La}_2\text{Co}_3(\text{NO}_3)_{12} \times 24\text{H}_2\text{O}$ . Сплошной линией обозначены кривая, рассчитанная по [15].

спин-орбитального расщепления, возникающих за счет снятия вырождения низкосимметричным ( $C_2$ ) полем комплекса в астраханите.

Обособленность полосы в области  $17 \cdot 10^3\text{ см}^{-1}$  позволяет провести исследование температурного поведения ее параметров (интенсивности, полуширины и положения максимума). Понижение температуры приводит к коротковолновому сдвигу и сужению полосы. На рис. 4 приведена температурная зависимость интегральной интенсивности полосы, которая удовлетворительно описывается в рамках одночастотной модели соотношением:

$$f = f_0 \left( Cth \frac{\theta}{2T} \right) \quad [15],$$

где  $\theta$  — температура Дебая. Подобранный из условий наилучшей аппроксимации значение  $\theta = 350^\circ\text{K}$  близко к предельным частотам внутренних колебаний водного комплекса.

2.3. Широкие полосы поглощения иона  $\text{Ni}^{2+}$  в кристаллах  $\text{La-Ni}$  и  $\text{Pr-Ni}$ ,  $\text{Bi-Ni}$  нитратов относятся к переходам из основного состояния  ${}^3A_{2g}(F)$  на штарковские уровни той же мультиплетности  ${}^3T_{2g}(F)$ ,  ${}^3T_{1g}(F)$  и  ${}^3T_{1g}(P)$  (рис. 5a). Положение и интенсивность полос полностью совпадают в спектрах этих основ, что находится в согласии с отмеченными в п. 1 особенностями ИК спектров.

При понижении температуры полосы сдвигаются в коротковолновую сторону, что приводит к изменению окраски кристаллов. Одновременно на коротковолновом крыле полосы в области  $15000\text{ см}^{-1}$  появляется серия слабых поляризованных линий так же, как и в случае спектра иона  $\text{Co}^{2+}$ ,

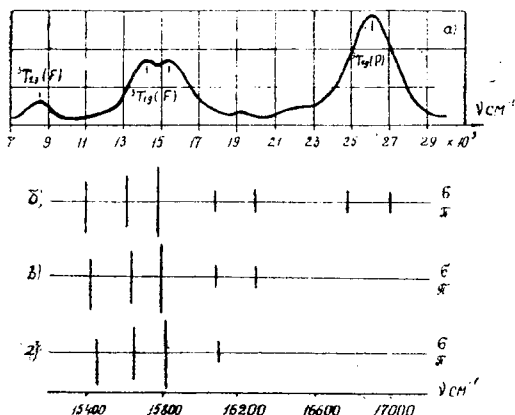


Рис. 5. Спектры поглощения иона  $Ni^{2+}$  в  $TR_2Ni_3(NO_3)_{12} \times 24H_2O$ :

- а) широкие полосы при температуре 300° К;  
 б) узкие полосы при 4,2° К в  $La_2Ni_3(NO_3)_{12} \times 24H_2O$ ;  
 в) в  $Pr_2Ni_3(NO_3)_{12} \times 24H_2O$ ;  
 г) в  $Bi_2Ni_3(NO_3)_{12} \times 24H_2O$  в двух поляризациях.

обусловленных расщеплением за счет спин-орбитального взаимодействия и возмущения более низкой симметрии. В спектрах удается также обнаружить поглощение на частотах, сдвинутых на величину кванта валентных колебаний воды относительно компонент спин-орбитального расщепления. Последнее свидетельствует о связи электронных состояний центрального иона с внутримолекулярными колебаниями воды.

В заключение отметим, что описанные особенности в поведении водного комплекса в ряду двойных нитратов могут быть полезными при оценке качественных и количественных изменений кристаллической решетки.

Таблица

Уровни энергии в системе  $Pr_2Mn_3(NO_3)_{12} \times 24H_2O$  при  $T = 4,2^\circ K$

Электронные уровни, $E$ см $^{-1}$	
$^1A_{1g}, ^4E_g(G)$	$^4T_{2g}(D)$
24860,2	27322,3
24863,8	27335,1
24872,6	
24934,1	

Электронно-колебательные уровни,  $E$  см<sup>-1</sup>

25188,0	27412,2
25209,2	27474,2
25234,1	27487,1
25244,0	27508,0
25253,3	27536,1
25261,2	27576,3
25279,1	27685,4
25295,1	27692,0
25346,1	27718,2
25369,0	
25408,9	

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton. — J. Chem. Phys., v. 39, 11, 2881 (1963).
2. R. H. Hoskins, R. C. Pastor, K. R. Trigger. — J. Chem. Phys., 30, 1630 (1959).
3. W. B. Gager, P. S. Jastram, J. G. Dount. — Phys. Rev., 111, 803 (1958).
4. R. S. Трепан. — Proc. Phys. Soc., A66, 118 (1953).
5. A. M. und K. H. Heilwege. Zeitschrift für Physik, Bd. 130, s. 549 (1951).
6. В. В. Серебрянников. Химия редкоземельных элементов, т. I (1959).
7. R. Lafont. — Compt. rend., 244, N 11, 1481 (1957).
8. Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии, 1965.
9. Б. П. Халепп. Исследование методом ИК-спектроскопии некоторых катион-ацетоновых, оксо- и нитрозильных комплексов. Автореферат канд. диссертации, КГУ (1970).
10. Дж. Спайс. Химическая связь и строение. „Мир“, 1966, стр. 163.
11. A. Le Paillier-Mallecot. — J. de Physique, 29, N 5—6, 508 (1968).
12. В. С. Грумм-Гржимайло, О. Н. Бокша. — В сб.: Спектроскопия кристаллов, 183 (1966).
13. P. A. Narayana, A. Mehra, P. Venkateswarlu. — Canad. J. Phys. v. 46, N 5, 325 (1968).
14. В. М. Винокуров, Н. М. Низамутдинов, Р. С. Тухватуллин. — В сб.: Физика минералов. Казань, Изд-во КГУ, вып. I. стр. 3 (1969).
15. К. Бальхаузен. Введение в теорию поля лигандов. „Мир“, 1964.

А. И. БАХТИН

## ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СФЕНА

Сфен является моноклинным минералом и имеет пространственную группу  $C_{2h}^6 = C 2/c$ ,  $z = 4$  и характеризуется следующими параметрами:  $a = 6,55 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,70 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,43 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119^\circ 43'$  [1]. Структура сфена представлена тремя мотивами катионных полиэдров: цепей октаэдров  $TiO_6$ , колонн семивершинников  $CaO_7$  и изолированных тетраэдров  $SiO_4$ . Атомы кальция в структуре занимают позицию с точечной симметрией  $C_2$ , а атомы титана — позицию  $C_1$ .

Спектры поглощения сфенов снимались на спектрофотометре СФ-8 и спектрографе ИСП-51 при комнатной и азотной температурах в области длин волн от 3200 до 20 000  $\text{\AA}$ . Было исследовано 10 образцов сфенов из кислых и щелочных пород Урала и Кольского полуострова. Спектры поглощения всех исследованных образцов оказались идентичными. На рис. 1 приведен типичный спектр поглощения сфена из щелочных пород Хибинского массива.

В области длин волн от 5000 до 10 000  $\text{\AA}$  в спектрах поглощения сфенов отчетливо проявляется линейчатая структура. Выделяется несколько групп узких линий расположен-

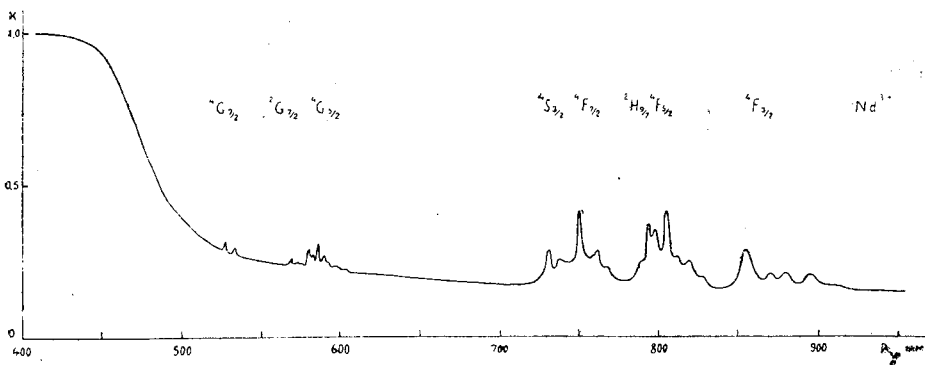


Рис. 1. Спектр поглощения сфена (300° К).



ных в области длин волн 525, 570, 580—600, 732, 751, 790—806, 855—895 *нм*. Линейчатый вид спектра свидетельствует о том, что он обязан элементу (или элементам) с незаполненной *f*-оболочкой, к которым относятся ионы редких земель и актиниды. Химические анализы сфенов из различных геологических образований говорят о постоянном присутствии в минерале редких земель, количество которых в сумме иногда достигает 3—4% [2], причем преобладающая роль принадлежит цериевой подгруппе.

Положение групп узких линий и их относительные интенсивности свидетельствуют о том, что линейчатый спектр поглощения сфена обязан иону  $Nd^{3+}$ . Отнесение групп линий в спектре поглощения, отвечающим электронным переходам с подуровней основного состояния  $^4I_{9/2}$  на подуровни возбужденных термов, показано на рис. 1.

Учитывая, что по величине ионного радиуса из всех катионов в сфене к иону  $Nd^{3+}$  ( $r = 0,99 \text{ \AA}$ ) наиболее близок ион  $Ca^{2+}$  ( $r = 1,04 \text{ \AA}$ ), следует предполагать, что неодим в структуре сфена замещает кальций. Компенсация заряда по-видимому нелокальная (объемная), так как отмечается лишь одна система оптических центров и причем одна и та же во всех исследованных образцах, имеющих различные условия образования в природе. Симметрия ближайшего окружения ионов  $Nd^{3+}$  в структуре сфена относится к точечной группе  $C_2$ . Электрическое кристаллическое поле такой симметрии расщепляет уровни энергии свободного атома, отвечающие различным значениям квантового числа  $J$  на ряд штарковских компонент. Число подуровней в электрическом поле  $O_2$  для различных значений  $J$  приведено в табл. 1.

Анализ спектра поглощения сфена в области терма  $^4F_{3/2}$  показывает, что расщеплен он слабо и вместо двух штарковских компонент видна одна широкая неразрешенная линия. Кроме того, здесь же видно еще три более слабых широких линии, отвечающих электронным переходам с подуровней основного состояния  $^4I_{9/2}$ , расположенных выше основного подуровня, на штарковские компоненты терма  $^4F_{3/2}$ . Это позволило установить расположение четырех из пяти подуровней основного состояния и использовать их при анализе

Таблица 1

Значение числа $J$	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2
Число подуровней	1	2	3	4	5	6	7	8

спектра поглощения в области других термов. Анализ всего спектра поглощения показывает, что он обязан оптическим центрам одной системы, отвечающей ионам  $Nd^{3+}$ , находящимся в позиции ионов  $Ca^{2+}$  в структуре кристалла. Схема энергетических уровней ионов  $Nd^{3+}$  в кристаллах сфена, полученная из спектров поглощения исследованных образцов, приведена в табл. 2. На схеме не показано расположение некоторых уровней и даже целых термов, так как они обычно дают слабые линии, которые из-за плохого качества исследованных кристаллов не проявились в спектрах.

Исследования также показали, что длинноволновый край полосы собственного поглощения решетки сфена находится

Таблица 2

Уровни энергии иона  $Nd^{3+}$  в поле  $C_2$  кристалла сфена

Положение уровней		Терм	Число штарковских компонент	
$cm^{-1}$	$\text{\AA}$		наблюдаемое	теоретическое
0				
203		$^4I_{9,2}$	4	5
330				
520				
11693	8552	$^4F_{3/2}$	1	2
12410	8058			
12519	7988	$^4F_{5,2}$	3	3
12590	7943			
12674	7890	$^2H_{9,2}$	1	5
13184	7585			
13316	7510	$^4F_{7/2}$	2	4
13665	7318			
17059	5862	$^4S_{3,2}$	1	2
17161	5827			
17241	5800	$^4G_{5,2}$	3	3
17422	5740			
17559	5695	$^2G_{7/2}$	2	4
18893	5292			
18932	5281	$^4G_{7/2}$	3	4
19085	5239			

в синей области спектра при длине волны порядка 0,45 мкм. Воспользовавшись формулой

$$\Delta = \frac{1,240}{\lambda},$$

предложенной в работе [3], можно оценить ширину запрещенной зоны  $\Delta$  в сфене. Подставляя в эту формулу значение длины волны  $\lambda$  края полосы фундаментального поглощения, находим значение ширины запрещенной зоны, которая оказалась равной  $\sim 2,8$  эв. Эта величина запрещенной зоны и как следствие нахождение края полосы собственного поглощения решетки минерала в синей области спектра, по нашему мнению, и обуславливают желтые и бурые цвета природных сфенов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что спектры поглощения природных сфенов обязаны ионам  $\text{Nd}^{3+}$  изоморфно замещающим ионы кальция в структуре минерала. Желтые и бурые цвета окраски сфенов обусловлены положением края полосы собственного поглощения решетки минерала в синей области спектра.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. У. Л. Брэгг, Г. Ф. Кларингбулл. Кристаллическая структура минералов. Изд-во „Мир“, 1967.
2. Д. А. Минеев. Лантанойды в минералах. Изд-во „Недра“, 1969.
3. Б. Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., Изд-во „Высшая школа“, 1968.

А. И. БАХТИН

## ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦИРКОНОВ

В последнее время начали интенсивно изучаться оптические спектры цирконов, причем основное внимание в этих исследованиях уделяется люминесцентным свойствам цирконов и слабо освещаются их спектры поглощения. Данная работа призвана в какой-то мере восполнить этот пробел.

Циркон  $Zr[SiO_4]$  имеет пространственную группу  $D_{4h}^{19} - I_{4_1/amd}$ ,  $Z = 4$ . Параметры элементарной ячейки равны  $a = 6,61 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,01 \text{ \AA}$ . Структура циркона представлена изолированными тетраэдрами  $[SiO_4]$  скрепленными атомами Zr. Цирконий находится в координации 8 и окружен атомами кислорода, образующими правильный восьмивершинник по форме представляющий комбинацию тетрагонального скаленоэдра и тетраэдра [8]. Четыре расстояния Zr—O более короткие, чем остальные. В структуре минерала цирконий занимает позицию с точечной симметрией  $D_{2d}$ .

Исследование спектров поглощения производилось на спектрографах ИСП-22, ИСП-51 и спектрофотометрах СФ-8, СФ-10 в области длин волн от 2000 до 25000  $\text{\AA}$  при температурах 300 и 77°K. В качестве источника сплошного спектра использовались лампа накаливания и ксеноновая лампа. Было изучено около сорока образцов цирконов из различных геологических образований СССР и зарубежных стран. Исследованиям подвергались цирконы различных окрасок: желтые и оранжевые различных оттенков, коричневые, темно-бурые, красные, а также бесцветные и светло-розовато-буроватые.

Спектры поглощения кристаллов циркона весьма разнообразны. Наиболее характерные типы спектров приведены на рис. 1. На кривых поглощения циркона отчетливо проявляются широкие полосы и узкие линии расположенные в различных областях спектра и свойственные переходным элементам с незаполненной  $d$ - и  $f$ -оболочкой. Характер спектров, их особенности и имеющиеся в литературе многочисленные данные о составе элементов-примесей в природных

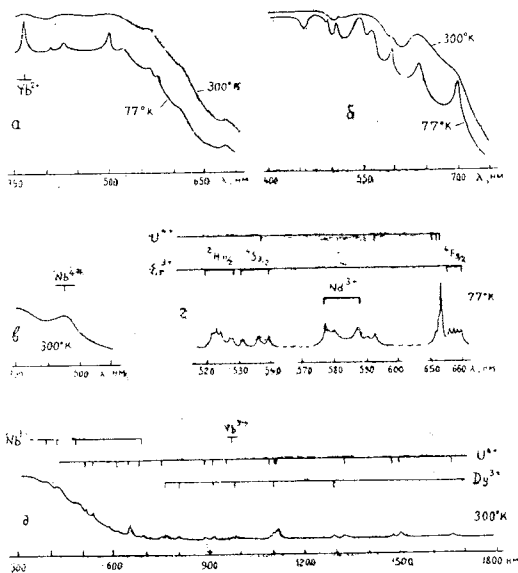


Рис. 1. Спектры поглощения цирконов: *а* — красный циркон (гигант); *б* — коричнево-красный циркон; *в* — светло-желтые, бледно-буроватые цирконы; *г* — красновато-коричневый циркон; *д* — желтовато-коричневые, темно-бурые цирконы.

цирконах [7, 8] свидетельствуют о том, что важнейшими активаторами отчетливо проявляющимися в спектрах поглощения цирконов являются ниобий, уран и редкие земли различных степеней окисления.

**Ниобий.** Ниобий является почти постоянной примесью в цирконах и его концентрация здесь достигает 2,7%. Размеры ионов  $Nb^{5+}$  ( $r = 0,69 \text{ \AA}$ ),  $Nb^{4+}$  ( $r = 0,74 \text{ \AA}$ ) по данным Аренса [10] близки к размерам иона  $Zr^{4+}$  ( $r = 0,79 \text{ \AA}$ ) и допускают возможность изоморфных замещений циркония на ниобий. Электронная конфигурация нейтрального атома ниобия —  $4d^4 5s^1$ . У пентавалентного ниобия  $d$ -орбиты оказываются пустыми и поэтому он не обладает парамагнетизмом и не проявляется в оптических спектрах. Под действием радиации обусловленной присутствием в минерале радиоактивных элементов  $U$  и  $Th$  в структуре минерала образуются свободные электроны и дырки, которые могут захватываться различными дефектами структуры циркона. Ионы  $Nb^{5+}$ , захватывая электроны будут переходить последовательно в четырехва-

лентное и трехвалентное состояния с электронной конфигурацией  $d^1$  и  $d^2$  соответственно и могут проявляться в оптических спектрах.

Среди широких полос в спектрах поглощения цирконов обычно присутствует или полоса с максимумом  $455 \text{ нм}$ , или три полосы  $395, 424, 484 \text{ нм}$ , или и те и другие вместе, образуя в видимой области спектра одну очень широкую полосу с максимумом при  $460 \text{ нм}$ . Именно эти полосы поглощения и ответственны за желтые, оранжевые и коричневые окраски природных цирконов.

Полоса  $455 \text{ нм}$  связывается нами с ионом  $\text{Nb}^{4+}$ , имеющим электронную конфигурацию  $d^1$ . Из теории кристаллического поля [2] известно, что в кубическом поле конфигурация  $d^1$  дает одну полосу поглощения. Обычно кубическая компонента кристаллического поля и в полях более низкой симметрии является преобладающей. Поэтому, в полях более низкой симметрии, чем кубическая, обычно количество разрешенных по спину полос остается прежним, но полосы могут приобретать структуру, количество компонент которой определяется реальной симметрией кристаллического поля. Эта структура часто не проявляется в спектрах или из-за малости расщеплений, или из-за влияния посторонних дефектов, которых в структуре природных кристаллов обычно оказывается достаточно много. Именно поэтому ион  $\text{Nb}^{4+}$  в спектрах поглощения цирконов образует одну широкую полосу с максимумом  $455 \text{ нм}$ , отвечающую электронному переходу с уровня  $E$  (слабо расщепленного тетрагональным полем на подуровни  $A_1$  и  $B_1$ ) на уровень  $T_2$  (слабо расщепленный на подуровни  $E$  и  $B_2$ ) термина  ${}^2D$ . Положение максимума этой полосы определяет силу кристаллического поля  $Dq$  для конфигурации  $d^1$  иона  $\text{Nb}^{4+}$  в цирконе. Она оказалась равной  $Dq = 2200 \text{ см}^{-1}$ .

Полосы поглощения  $395, 424, 484 \text{ нм}$  связываются нами с ионами  $\text{Nb}^{3+}$ . Электронная конфигурация  $d^2$ , отвечающая иону  $\text{Nb}^{3+}$  в кубическом кристаллическом поле, дает три разрешенных по спину электронных перехода (рис. 2):  ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$ ,  ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3F)$ ,  ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$ ,

которым соответственно и отвечают наблюдаемые полосы поглощения  $395, 424, 484 \text{ нм}$ . В тетрагональном поле цир-

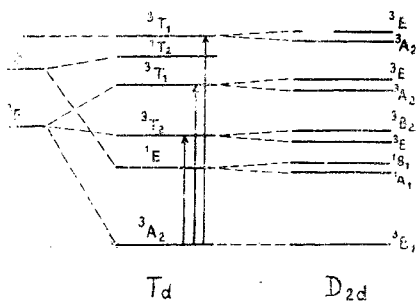


Рис. 2. Схема расщепления энергетических уровней для конфигурации  $d^2$  в тетраэдрических полях кубической ( $T_d$ ) и тетрагональной ( $D_{2d}$ ) симметрии.

кона нижайший уровень  ${}^3A_2$  переходит в  ${}^3B_1$ , а каждый из уровней  $T_1$  и  $T_2$  должны расщепляться на два подуровня  $A_2$ ,  $E$  и  $E$ ,  $B_2$  соответственно. Но это расщепление в цирконах, видимо, мало по величине и не проявляется в спектрах. Кроме того, в спектрах нередко обнаруживается слабая полоса поглощения 690 нм, которая, видимо, связана с запрещенным по спину переходом  ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^1E({}^1D)$  и которая также не обнаруживает расщепления уровня  ${}^1E$  в тетрагональном поле на подуровни  $A_1$  и  $B_1$ .

В области полосы 395 нм при 77° К отчетливо проявляется структура. Хорошо видно четыре максимума 3885, 3925, 3962, 3998 Å, появление которых связано со спин-орбитальным взаимодействием, более отчетливо проявившимся в области терма  ${}^3P$ . В работе [6] показано, что уровень  ${}^3T_1$  конфигурации  $d^2$  спин-орбитальным взаимодействием расщепляется как раз на 4 подуровня.

Используя соотношение о том, что в поле симметрии  $T_d$  разность энергий уровней  ${}^3A_2$  и  ${}^3T_2$  равна  $10Dq$ , можно приближенно оценить силу кристаллического поля для конфигурации иона  $Nb^{3+}$  в цирконе. Она оказалась равной  $Dq \approx 2066 \text{ см}^{-1}$ .

Прогрев кристаллов на воздухе при температуре 500—600° С в течение часа полностью уничтожает полосы поглощения 395, 424, 455, 484, 690 нм и кристаллы при этом обесцвечиваются. Это явление, по-видимому, связано с относительно малой устойчивостью в цирконе ионов  $Nb^{3+}$  и  $Nb^{4+}$ , образовавшихся под действием радиоактивного излучения урана и тория. Нагрев кристалла высвобождая с уровней захвата электроны и дырки и, создавая условия для их активной миграции в кристалле, может привести к изменению валентности ионов, и в первую очередь менее устойчивых. Поэтому ионы  $Nb^{3+}$  и  $Nb^{4+}$ , теряя приобретенные ранее электроны, переходят в непарамагнитное состояние и не проявляются в оптических спектрах.

**Уран.** Примеси урана почти всегда содержатся в природных цирконах, достигая иногда 2-х процентов. Уран по размерам близок к цирконию и может изоморфно замещать его в структуре циркона. Четырехвалентный уран имеет электронную конфигурацию  $5f^2$  и в спектрах поглощения дает группы узких линий. Подробный анализ спектра поглощения  $U^{4+}$  в цирконе в рамках теории возмущения сделан в работе [12]. Сравнение спектров природных цирконов со спектром поглощения циркона из работы [12] показывает, что почти во всех исследованных нами образцах присутствует четырехвалентный уран. Когда концентрация урана небольшая, в

спектре проявляется лишь несколько наиболее интенсивных линий. При увеличении концентрации урана эти линии усиливаются и появляются новые. Общее количество линий иногда достигает двух-трех десятков. Уровни энергии иона  $U^{4+}$  в природных цирконах, вычисленные из анализа спектров поглощения исследованных образцов, приведены в табл. 1.

Трехвалентный уран обнаружен в коричневато-красных цирконах. Красно-коричневый цвет ионов  $U^{3+}$  в водном рас-

Таблица 1

Уровни энергии иона  $U^{4+}$  в цирконе

Положение уровней		Терм	Число штарковских компонент	
$см^{-1}$	$\text{Å}$		наблюдаемое	теоретическое
0			"	
158		${}^3H_4$	3	7
230				
6024	16600			
6662	15010	${}^3H_5$	4	8
6757	14800			
7519	13300			
8933	11195			
8953	11170	${}^3F_{3+}$ $+3F_4$	5	12
9009	11100			
9158	10920			
10417	9600			
10929	9150			
11136	8980	${}^3H_6$	4	10
11211	8920			
13298	7520			
14663	6820			
		${}^3P_0$	1	1
15312	6531	${}^1D_2$	3	4
15326	6525			
15344	6517			
16116	6205	${}^1G_4$	4	7
16207	6170			
16949	5900			
16998	5883			
18612	5373	${}^3P_1$	1	2
19395	5156	${}^1I_6$	2	10
19520	5123			
23121	4325	${}^3P_2$	1	4



творе [5] и сходство спектра поглощения коричнево-красных цирконов со спектром поглощения иона  $U^{3+}$  в кристаллах [3] и в водных растворах [4] свидетельствуют о присутствии ионов  $U^{3+}$  в коричневато-красных цирконах. Это косвенно подтверждается и тем, что спектр поглощения четырехвалентного урана в красных цирконах не обнаруживается, в то время как радиоактивность их обычно более высокая по сравнению с нормальными цирконами. Кроме того, невысокое значение окислительно-восстановительного потенциала пары  $U^{4+}/U^{3+} = -0,631$  в 1 М растворе  $HClO_4$  говорит о возможности перехода при определенных условиях урана в трехвалентное состояние.

Ион  $U^{3+}$  имеет электронную конфигурацию  $5f^3$  и спектр поглощения должен состоять из серии полос. В коричневатокрасных цирконах при  $77^\circ K$  обнаружены следующие полосы поглощения 477, 496, 509, 544, 565, 599, 638, 700 нм. Эти полосы связаны с электронными переходами в ионе  $U^{3+}$  с уровнем основного состояния  $^4I_{9/2}$  на уровни термов смешанных конфигураций  $5f^26d$ ,  $5f^27s$ ,  $5f^27p$ . Ширина полос обычно небольшая и не превышает 250 Å. В области длин волн короче 450 нм наблюдается сплошное поглощение. Прогрев образцов на воздухе при  $600^\circ C$  в течение часа не уничтожает спектра поглощения и окраска образцов остается прежней.

В работе [11] утверждается, что красная окраска гиацинтов обязана присутствию в цирконах ионов  $Pt^{3+}$  и  $Nb^{4+}$ . Наши исследования не подтверждают эту точку зрения. В красных цирконах (гиацинтах) при комнатной температуре обнаруживается широкая полоса поглощения, захватывающая фиолетовую, синюю, голубую и часть зеленой области спектра. Наличие этой полосы и обуславливает красную окраску гиацинтов. При температуре  $77^\circ K$  в пределах этой полосы удалось выделить максимумы 408, 431, 504, 527 нм. Кроме этих полос в гиацинтах обнаруживаются и более слабые полосы поглощения с максимумами 565, 577, 617, 685 нм. Все указанные полосы поглощения гиацинтов, по-видимому, обязаны шестивалентному урану изоморфно замещающему цирконий в структуре минерала. Но это утверждение требует уточнения.

**Редкоземельные элементы.** Редкоземельные элементы постоянно присутствуют в цирконах. Концентрация их здесь иногда достигает 3,5%. Преобладают элементы Y-подгруппы, которые наиболее близки по размерам к замещаемому ими цирконью. Из трехвалентных ионов редких земель в спектрах поглощения цирконов проявляются Yb, Er, Dy и иногда Nd.

Иттербий имеет электронную конфигурацию  $4f^{13}$  и в спектре поглощения циркона образует относительно слабую широкую линию с  $\lambda = 975$  нм, отвечающей электронному переходу  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ .

Эрбий в спектрах поглощения цирконов при  $77^\circ$  К образует три группы узких линий. Одна группа, состоящая из 4—9 линий, располагается в области длин волн  $5207\text{—}5282 \text{ \AA}$ , вторая группа из 1—4 линий — в области  $5313\text{—}5400 \text{ \AA}$ , а третья группа из 4-х линий — в области  $6559\text{—}6600 \text{ \AA}$ . Указанные 3 группы линий отвечают электронным переходам в ионе  $\text{Er}^{3+}$  с уровней основного состояния  ${}^4I_{15/2}$  на уровни термов  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$  и  ${}^4F_{9/2}$  соответственно.

Диспрозий в спектрах поглощения цирконов дает слабые линии  $760, 803, 915, 983, 1107, 1297$  нм, которые отвечают электронным переходам в ионе  $\text{Dy}^{3+}$  из основного состояния  ${}^6H_{15/2}$  в состояния  ${}^6F_{3/2}$ ,  ${}^6F_{5/2}$ ,  ${}^6F_{7/2}$ ,  ${}^6H_{5/2}$ ,  ${}^6H_{7/2}$ ,  ${}^6H_{9/2}$  соответственно.

Неодим в спектрах поглощения цирконов проявляется редко. Это связано с незначительной концентрацией его в цирконах. Поэтому линии иона  $\text{Nd}^{3+}$  в спектрах цирконов являются слабыми и проявляются лишь при температуре  $77^\circ$  К. У неодима в цирконе обнаружена лишь одна группа из 4-х линий в области  $5775\text{—}5876 \text{ \AA}$ , обладающая наибольшей силой осцилляторов из всех линий иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Обнаруженная группа линий отвечает электронному переходу в ионе  $\text{Nd}^{3+}$  из основного состояния  ${}^4I_{9/2}$  на уровни термов  ${}^2G_{7/2}$ ,  ${}^4G_{5/2}$ .

Двухвалентные ионы редких земель обнаружены в красных цирконах — гиацинтах и представлены иттербием. Иттербий, как показано в работе [1], обладает одним из самых больших значений из всех редкоземельных элементов сродства к электрону и поэтому в благоприятных условиях он может захватывая электрон переходить в двухвалентное состояние. Такие условия, по-видимому, создаются в гиацинтах, которые как отмечает Пшибрам [9], обладают более высокой радиоактивностью в сравнении с нормальными цирконами.

Ион  $\text{Yb}^{2+}$  в спектрах поглощения цирконов образует одну интенсивную полосу с максимумом  $3675 \text{ \AA}$ , которая обязана электронному  $f-d$  переходу.

Заканчивая рассмотрение спектров поглощения цирконов, следует подчеркнуть, что все рассмотренные выше элементы в спектрах природных цирконов проявляются как по отдельности, так и группами, причем ионы разной валентности од-

ного и того же элемента в спектрах поглощения совместно не обнаруживаются.

Проведенные исследования показали, что богатство и разнообразие спектров поглощения природных цирконов позволяют считать их достаточно информативными. Это обстоятельство может быть широко использовано при исследованиях геологических объектов, в которых присутствует минерал циркон.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Архангельская. Спектроскопия кристаллов. Изд-во „Наука“, 1970.
2. К. Бальхаузен. Введение в теорию поля лигандов. Изд-во „Мир“, 1964.
3. П. Герлих, Х. Каррас, Г. Кёттиц, Р. Леман. Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов. Изд-во „Наука“, 1966.
4. М. А. Ельяшевич. Спектры редких земель. М., 1953.
5. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Изд-во „Мир“, 1969.
6. В. Лоу. Парамагнитный резонанс в твердых телах. Изд-во ИЛ, 1962.
7. Д. А. Минеев. Лантанойды в минералах. М., Изд-во „Недра“, 1969.
8. А. С. Поваренных. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, Изд-во „Наукова думка“, 1966.
9. К. Пшибрам. Окраска и люминесценция минералов. Изд-во ИЛ, 1959.
10. L. N. Ahrens. *Geochem. et Cosmochim. Acta*, 2, 155, (1952).
11. P. E. Fielding. *Amer. Mineral.*, Vol. 55, N 3—4, 1970.
12. I. Richman, P. Kisliuk, E. Y. Wong. — *Phys. Rev.*, 155, 262 (1967).

М. А. УРАСИН

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЗМА БИОТИТОВ ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

В настоящее время в литературе опубликовано значительное количество химических анализов биотитов и начаты работы по их систематизации и изучению особенностей химизма биотитов различного генезиса. Особенно большое количество работ посвящено слюдам метаморфических пород [1, 4, 9, 15, 17, 20]. В настоящей статье делается попытка выявить химические особенности биотитов изверженных горных пород. Для этого по литературным данным [2, 3, 5, 6, 8, 10, 11, 14, 16, 18—29] было подобрано значительное количество химических анализов биотитов из габбро и диоритов, кварцевых диоритов, гранодиоритов, биотитовых и двуслюдяных гранитов, сиенитов и прослежено поведение составов биотитов по этим типам.

Кроме анализа данных по типам пород большой интерес представляет изучение поведения состава биотита по отдельным массивам, комплексам и регионам. Совмещение этих двух подходов может дать значительную информацию о закономерностях изменения состава биотита в зависимости от условий его образований.

Большая часть вычислений, необходимых для обобщения и анализа имеющихся данных (получение средних и стандартов содержаний породообразующих окислов, а также нахождение парных коэффициентов корреляции), была проведена на ЭВМ „Минск-22“ по программе, составленной Н. Н. Поплавским.

Химический состав биотитов из различных типов изверженных горных пород отличается большим разнообразием. Однако уже при простом рассмотрении средних ( $\bar{x}$ ) и стандартов ( $s$ ) содержаний породообразующих окислов в биотитах (таблица 1) можно заметить ряд закономерностей.

Видно, что на состав биотитов большое влияние оказывает кислотность и щелочность породы. При повышении кислотности (от габбро к гранитам и от нефелиновых сиенитов к гранитам) происходит закономерное уменьшение

	Биотиты											
	габбро и диоритов N = 18		кварцевых диоритов N = 24		гранодиоритов N = 47		биотитовых гранитов N = 83		сиенитов N = 20		нефелиновых сиенитов N = 34	
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
SiO <sub>2</sub>	36,57	1,73	36,45	1,40	36,79	0,98	35,13	2,28	34,04	1,23	34,09	1,67
TiO <sub>2</sub>	3,55	1,32	3,40	0,905	2,67	0,99	3,05	1,09	3,81	1,13	3,17	1,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,23	1,98	14,66	1,61	15,92	1,29	16,35	2,12	13,70	1,96	14,67	3,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,87	1,39	4,63	1,90	3,62	1,74	5,52	2,79	6,84	3,10	6,14	3,14
FeO	15,31	2,26	15,41	2,53	15,78	2,67	18,81	4,04	19,10	4,01	20,24	4,10
MnO	0,20	0,10	0,40	0,28	0,30	0,14	0,43	0,25	0,75	0,32	0,74	0,40
MgO	12,99	1,84	11,81	2,02	11,54	2,23	7,31	2,73	7,91	2,13	6,61	3,30
CaO	1,25	1,07	1,03	0,92	0,90	0,75	1,05	1,11	0,98	1,16	1,18	1,30
Na <sub>2</sub> O	0,42	0,28	0,41	0,46	0,30	0,45	0,51	0,41	1,01	0,66	0,99	0,67
K <sub>2</sub> O	7,77	1,48	8,19	0,91	8,44	0,93	7,65	1,13	8,22	0,73	8,25	0,85
H <sub>2</sub> O	3,35	1,55	3,13	0,55	3,32	0,69	3,28	1,44	2,02	1,73	—	—

содержания окиси титана, увеличение содержания глинозема. При повышении щелочности породы от габбро к гранитам и далее к щелочным породам) повышается содержание окисного и закисного железа, окислов натрия и марганца, уменьшается содержание кремнезема и окиси магнезия. Интересно поведение окисла калия, содержание которого, увеличиваясь от габбро к гранодиоритам, резко падает в биотитах из биотитовых гранитов, что связано, видимо, с появлением в породе значительных количеств щелочного полевого шпата. В биотитах из сиенитов и нефелиновых сиенитов количество  $K_2O$  вновь увеличивается. Содержание окиси кальция в биотитах всех типов пород можно считать постоянным.

Применение *t*-критерия Стьюдента для сравнения средних содержаний окислов по типам пород (таблица 2) показывает, что, если „соседние“ по составу пород выборки зачастую не имеют значимых отличий, то крайние члены рядов габбро-гранит-нефелиновый сиенит значительно отличаются по большинству окислов. Так, биотиты из габбро и кварцевых диоритов имеют значимые отличия в содержаниях окислов железа, марганца и магнезия, а биотиты из нефелиновых сиенитов и сиенитов вообще не отличаются друг от друга. В то же время биотиты габбро и гранитов отличаются по содержаниям  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ . Однако обращает на себя внимание резкое изменение состава биотита при переходе от гранита к „соседнему“ гранодиориту, когда незначимо отличаются лишь содержания глинозема и окиси кальция.

Изменение стандартов содержаний, характеризующих изменчивость составов, не имеет четкой тенденции, зависящей от кислотности и щелочности пород, однако можно заметить, что наибольшие стандарты имеют содержание окислов в биотитах щелочных пород и гранитов.

Для выявления закономерностей химического состава биотитов большое значение имеет корреляционный анализ. Изучение линейных корреляционных связей (значимые парные коэффициенты корреляции приведены в таблице 3) показывает, что все связи можно разделить на 3 группы:

- 1) связи, обусловленные изоморфизмом;
- 2) парагенетические связи, обусловленные совместной зависимостью обоих связанных между собой признаков от некоторых, возможно генетических, факторов;
- 3) неустойчивые связи, проявляющиеся лишь в отдельных типах пород и обусловленные внутренними факторами, характерными лишь для данного типа пород.

Прежде чем перейти к рассмотрению корреляционных связей, необходимо отметить, что в настоящее время существуют различные взгляды на возможность изоморфных

Сравниваемые выборки	f	tf, 5%	t									
			SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Габбро-кварцевый диорит . . . . .	42	2,02	0,24	0,41	1,0	3,46	0,01	3,23	1,95	0,7	0,01	1,06
Кварцевый диорит-гранодиорит . . . . .	69	1,99	1,01	2,86	3,32	2,18	0,06	1,61	0,5	0,6	0,1	1,09
Гранодиорит-гранит . . . . .	128	1,97	5,72	2,02	1,4	4,78	5,15	3,61	9,55	0,91	2,75	4,31
Гранит-сиенит . . . . .	101	1,98	2,92	2,71	5,35	1,91	0,28	4,1	1,06	0,03	3,18	2,80
Сиенит-нефелиновый сиенит . . . . .	53	2,00	0,02	1,98	1,44	0,80	1	0,1	1,77	0,03	0,01	0,01
Габбро-гранит . . . . .	51	2,01	5,00	1,05	0,81	5,60	5,62	7,6	9,09	0,02	4,35	1,24
Гранит-нефелиновый сиенит . . . . .	99	1,98	3,01	1,50	2,09	5,89	5,05	6,4	10,78	0,72	1,25	0,38
Габбро-нефелиновый сиенит . . . . .	126	1,97	2,75	0,51	3,61	1,01	1,72	4,25	1,09	0,52	2,21	2,88

Примечание:  $f = N_1 + N_2 - 2$   $t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}}$

Таблица 3

	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	+ 0,587 (1) + 0,334 (4)	- 0,399 (3)	+ 0,298 (3) + 0,344 (4) + 0,445 (5) + 0,344 (6)	+ 0,671 (5) + 0,473 (6)	- 0,229 (4)	- 0,537 (1) - 0,470 (2) - 0,552 (3) - 0,368 (4) - 0,354 (6)	- 0,334 (4)		
TiO <sub>2</sub>	- 0,578 (5)			+ 0,483 (1) + 0,483 (2) + 0,265 (4)	+ 0,229 (4)				- 0,473 (1) - 0,752 (2) - 0,375 (3) - 0,497 (4) - 0,447 (5) - 0,496 (6)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ 0,391 (6)	+ 0,285 (3) - 0,353 (6)	- 0,508 (2)		- 0,383 (4)	- 0,424 (5)	- 0,482 (2) - 0,401 (4) - 0,448 (6)		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 0,328 (3) - 0,572 (6)			- 0,511 (5)	+ 0,569 (1) + 0,224 (4)	- 0,356 (3)			
FeO	+ 0,380 (3) - 0,232 (4)			- 0,486 (1) - 0,726 (2) - 0,782 (3) - 0,759 (4) - 0,537 (5) - 0,740 (6)	+ 0,292 (4)				
MnO	+ 0,475 (5) + 0,399 (6)	+ 0,433 (6)		- 0,338 (4)					
MgO				+ 0,533 (5)					
CaO	- 0,687 (1) - 0,735 (3) - 0,576 (6)	- 0,525 (2) - 0,261 (4)							
Na <sub>2</sub> O	- 0,358 (3)								

Примечание: цифры в скобках обозначают номера выборок:

1. биотиты из габбро и диоритов,  
 $r_{95\%, 17} = 0,468$
2. биотиты из кварцевых диоритов,  
 $r_{95\%, 23} = 0,406$
3. биотиты из гранодиоритов,  
 $r_{95\%, 46} = 0,278$
4. биотиты из биотитовых гранитов,  
 $r_{95\%, 82} = 0,215$
5. биотиты из сиенитов,  
 $r_{95\%, 19} = 0,444$
6. биотиты из нефелиновых сиенитов,  
 $r_{95\%, 34} = 0,334$



замещений в биотитах. Дир [7], приводя формулу биотита в виде

$K_2(Mg, Fe^{+2})_{6-4}(Fe^{+3}, Al, Ti)_{0-2}[Si_{6-5}Al_{2-3}O_{20}]O_{0-2}(OH, F)_{4-2}$  указывает следующие возможные замещения: в XII координации K — Na, Ca; в VI координации  $Fe^{+2} — Mg; (Fe^{+2}, Mg) — Mn, Al, Ti$ ; в IV координации Si — Al, Ti,  $Fe^{+3}$ . При этом указывается, что появление алюминия в VI координации возможно двумя путями ( $Fe^{+2}, Si) — (Al_{IV}, Al_{VI})$  и  $3Fe^{+2} — 2Al$ . Л. В. Дмитриев [8] указывает, что изоморфизма Mg и Al в слюдах нет, а избыток алюминия в анализах обусловлен мусковитизацией биотита. В. В. Закруткин [9] считает, что в биотитах метаморфических пород возможно нахождение Al в VI координации при наиболее возможной схеме изоморфизма Al — MgK.

Из таблицы 3 видно, что наиболее постоянными и значимыми являются отрицательные связи Al — Ti,  $Fe^{+2} — Mg, K — Ca$ . Они несомненно обусловлены изоморфизмом. Также изоморфными являются связи Al —  $Fe^{+3}$  и Na — K, появляющиеся в некоторых типах пород. Интересно отметить, что корреляционный анализ не обнаружил линейных связей кремния с алюминием и титаном. Отсутствие этих связей может указывать на одновременное вхождение этих элементов как в IV координацию, так и в VI координацию, причем содержание (Al,  $Fe^{+3}, Ti$ ) примерно постоянно для каждого типа пород, и колебания составов этих элементов отражаются только на линейных связях внутри группы. Отрицательная корреляционная связь Si —  $Fe^{+2}$  указывает на невозможность схемы замещения  $SiFe — Al_{IV}Al_{VI}$ , либо на очень слабую ее реализацию. Кроме того, в этом случае должна была бы появиться очень сильная отрицательная связь Al — Si. Таким образом, наиболее возможным является замещение по схеме  $2(Al, Fe^{+3}, Ti) — 3(Mg, Fe^{+2})$ . Не подтверждается также возможность реализации схемы Al — MgK.

Большая группа связей обусловлена условиями образования пород. Так, совместное изменение содержаний в зависимости от кислотности или щелочности пород приводит к положительным связям Si — K, Si — Mg, Ti — Mg, Mn —  $Fe^{+3}, Mn — Fe^{+2}$ . Противоположные же тенденции изменения приводят к появлению отрицательных связей Si —  $Fe^{+3}, Al — Mn$ . Парагенетической является и связь Si — Ca, однако, ее интерпретация затруднена.

Ряд связей проявляется лишь в отдельных типах пород, причем некоторые даже меняют знак (Al — Na). Видимо, они обусловлены факторами, характерными лишь для данного типа пород.

Химические составы биотитов из пород различных массивов, комплексов и регионов, видимо, значительно отличаются друг от друга. Так, данные обработки выборки из 27 анализов биотитов [12, 13] из гранитоидов осевой части Приполярного Урала показывают, что их средний состав (табл. 4) отличается от состава биотита из гранитов меньшим содержанием окислов титана, магния, натрия и калия большим — окисного и закисного железа, окиси кальция.

Особенно заметно это отличие, вызванное, видимо, спецификой химизма региона в целом, при рассмотрении корреляционных связей. Сохранились лишь сильные изоморфные и парагенетические связи  $Fe^{+2} - Mg$  ( $r = -0,801$  при  $r_{95\%, 25} = 0,381$ ),  $Al - Fe^{+3}$  ( $r = -0,661$ ),  $Si - K$  ( $r = 0,394$ ). В то же время появились такие не характерные связи, как  $Si - Ti$  ( $r = +0,527$ ),  $Mg - K$  ( $r = +0,379$ ),  $Ti - Ca$  ( $r = +0,702$ ),  $Ti - Fe^{+3}$  ( $r = -0,462$ ),  $Ti - Mn$  ( $r = -0,484$ ). Последние две связи, видимо, обусловлены изоморфизмом.

Таблица 4

	$\bar{x}$	s
SiO <sub>2</sub>	35,78	1,70
TiO <sub>2</sub>	2,76	0,97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,30	2,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,72	4,57
FeO	19,03	2,99
MnO	0,44	0,21
MgO	6,44	2,62
CaO	1,73	1,01
Na <sub>2</sub> O	0,38	0,70
K <sub>2</sub> O	7,34	1,29

Таким образом, в результате статистической обработки химических анализов биотитов выявился ряд закономерностей:

1. Состав биотитов зависит от кислотности и щелочности породы, причем железистость и щелочность биотитов повышается с щелочностью породы, а кислотность уменьшается. Глиноземистость биотита зависит от кислотности породы.

2. Наряду с корреляционными связями окислов в биотите, вызванными изоморфизмом, существуют парагенетические связи.

3. Корреляционным анализом подтверждается изоморфизм по схемам  $Fe^{+2} - Mg$ ,  $Ca - K$ ,  $Ti - Al$ ,  $Al - Fe^{+3}$ ,  $(Al, Ti, Fe^{+3}) - (Mg, Fe)$ .

4. Химический состав биотитов из различных регионов имеет свои специфические черты, наиболее четко проявляемые при анализе корреляционных связей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Бондаренко, В. Д. Дагелайский. Геология и метаморфизм пород архея центральной части Кольского полуострова. Л., изд-во „Наука“, 1968.
2. С. Б. Брандт, В. И. Коваленко, Н. В. Волкова, П. П. Кривенцов. — Изв. АН СССР. Серия геологич., № 1, 1967.
3. В. Б. Василенко, В. П. Литвинов. — „Геология и геофизика“, 1970, № 3.
4. Д. А. Великославинский. Химический состав биотитов как показатель степени и типа регионального метаморфизма. — В сб.: „Геология докембрия“. Л., изд-во „Недра“, 1968.
5. О. Н. Волюнец. — Тр. Института вулканологии СО АН СССР. Вып. 25, 1967.
6. Воронцов. — „Геология и геофизика“, 1970, № 7.
7. У. А. Дир, Р. А. Хаун, Дж. Зусман. Породообразующие минералы, т. 3, изд-во „Мир“, 1966.
8. Л. В. Дмитриев, Р. П. Котина, Р. П. Моисеева. — „Геохимия“, 1962, № 3.
9. В. В. Закруткин. — „Геология и геофизика“, 1970, № 3.
10. Н. Е. Залашкова, Л. Ф. Сырицо. Эволюция химизма слюд в процессе послемагматического метасоматиза в гранитах. — В сб.: Проблемы метасоматизма, Л., изд-во „Недра“, 1969.
11. В. С. Иванов. — Изв. АН СССР. Серия геол., № 7, 1970.
12. Е. П. Калинин, Б. А. Голдин. — Тр. Института геологии. Коми филиала АН СССР. Вып. 7, 1967.
13. С. Г. Караченцев, В. Г. Вигорова, К. А. Высоцкий, М. А. Урасин, Э. Л. Эрвье. — В сб.: „Вопросы петрологии гранитоидов Урала“. Свердловск, 1971.
14. В. И. Коваленко, Э. И. Пополитов. Петрология и геохимия редких элементов щелочных и гранитных пород Северо-Восточной Тувы. М., изд-во „Наука“, 1970.
15. С. П. Кориковский. Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становй зоны. М., изд-во „Недра“, 1967.
16. Е. А. Костюк. Статистический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. М., изд-во „Наука“, 1970.
17. В. И. Лебедев. Гранаты и биотиты пород ладожской формации и их петрологическое значение. — В сб.: Вопросы магматизма и метаморфизма, т. 2, изд-во ЛГУ, 1964.
18. В. А. Литвинов. Минералог. сб. Львовск. университета. Т. 20. Вып. 1. 1966.
19. С. Б. Лобач-Жученко, Н. И. Яскевич. — Изв. АН СССР. Серия геологич., № 6, 1966.
20. А. А. Маракушев, И. А. Тарарин. — Изв. АН СССР. Серия геологич., № 3, 1965.
21. А. А. Маракушев. — Изв. АН СССР. Серия геологич., № 7, 1966.
22. А. А. Маракушев, И. А. Тарарин, Б. Л. Залищак. Минеральные фации кислотности-щелочности гранитоидов бедных кальцием. В сб.: Минералогические фации гранитоидов и их рудоносность. М., изд-во „Наука“, 1966.
23. Л. Л. Перчук. Равновесия породообразующих минералов. М., Изд-во „Наука“, 1970.

24. А. П. Протченко, В. П. Куц. — Геологічний ж, т. 22. Вып. 6 1962.
25. И. С. Седова, Г. Г. Дук. — Записки ВМО, т. 99, вып. 4, 1970.
26. Н. Г. Судовиков, В. А. Глебовицкий, Г. М. Другова, М. Д. Крылова, А. И. Неслов, И. С. Седова. Геология и петрология южного обрамления Алданского щита. М., изд-во „Наука“, 1965.
27. Г. Б. Ферштатер, И. Н. Бушляков, И. С. Бородина. — Геохимия, № 9, 1970.
28. Н. П. Щербак, Е. И. Бартницкий, В. И. Ореа. — Изв. АН СССР. Серия геологич. № 11, 1966.
29. Я. Янко. Математико-статистические таблицы. М., Госстатиздат, 1961.
30. F. G. W. Dodge, V. C. Smith, R. E. Mays — J. of Petrology 10. N 2. 1969.

С. И. ИЗЮМСКИЙ

## О ВЫЧИСЛЕНИИ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ АТОМОВ В МИНЕРАЛАХ

Для интерпретации оптических и некоторых других свойств минералов часто требуется знать эффективные заряды составляющих атомов. Известны различные методы их определения в разных соединениях [1, 2 и др.]. Многие методы для заряда одного атома в соединении иногда дают столь отличающиеся между собой значения, что результаты практически не могут быть использованы для решения конкретных задач. Поэтому новые методы определения эффективных зарядов следует не только приветствовать, но и всемерно содействовать их рассмотрению, проверке и развитию. Таким является метод определения эффективных зарядов атомов в кристаллах, предложенный В. А. Тимесковым [3]. Он отражает еще одну точку зрения на возникновение эффективных зарядов в атомах соединений. Однако отсутствие его теоретического обоснования требует детальной проверки основных положений.

Начиная вычисления эффективного заряда для простейшего кристалла типа  $A_1 - B_{VII}$  (NaCl) со структурного мотива, В. А. Тимесков подчеркнул перспективность метода, которая в этом отношении, к сожалению, не оправдалась. Метод расчета может быть разделен на следующие этапы вычисления: 1) количества электронов, приходящихся на 1 координационную связь, 2) энергии притяжения валентных электронов атомом  $A$  и атомом  $B$  по одной линии связи, 3) степени воздействия каждого атома  $A$  и  $B$  на эти электроны по линии связи, 4) суммы долей атомов  $A$  и  $B$  за обладание связевыми электронами, 5) долей связевых электронов, притягиваемых каждым атомом  $A$  и  $B$  по линии одной связи, 6) общего количества валентных электронов, удерживаемых каждым атомом  $A$  и  $B$  по отдельности, 7) эффективных зарядов атомов  $A$  и  $B$ .

Обозначим через „ $k$ “ — координационное число,  $Z_A$  и  $Z_B$  — формальный заряд ионов при удалении всех валентных электронов у атомов  $A$  и  $B$ ,  $\Sigma Z_{A,B}$  — сумма  $Z_A + Z_B$ ,  $I_A$  и  $I_B$  —

потенциалы ионизации атомов  $A$  и  $B$  соответственно,  $\Sigma I_A$  и  $\Sigma I_B$  — сумма потенциалов ионизации всех валентных электронов атомов  $A$  и  $B$ ,  $\Sigma I_{A,B}$  — сумма  $I_A + \Sigma I_B$ ,  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  — доли электронов связи, удерживаемые атомом  $A$  и атомом  $B$ ,  $Z_A^*$  и  $Z_B^*$  — эффективные заряды атомов  $A$  и  $B$  в соединении.

Первый этап вычислений по [3а] в указанных обозначениях может быть представлен как  $Z_A : k + Z_B : k = \Sigma Z_{A,B} : k = = 1,333 e$ . Следующий этап  $I_A : k = 0,86 \text{ эв}$  и  $\Sigma I_B : k = 68,27 \text{ эв}$ . Отсюда следует, что атом хлора действует на связевые электроны в  $(\Sigma I_B : k) : (I_A : k) = \Sigma I_B : I_A = 409,61 \text{ эв} : 5,14 \text{ эв} = 79,69$  раз сильнее чем атом натрия. Поэтому суммарное количество долей воздействия атомов  $A$  и  $B$  на связевые электроны будет определяться одной долей атома натрия и 79,69 долей атома хлора. Это можно записать в виде

$$\Sigma I_B : I_A + 1 = \Sigma I_{A,B} : I_A = 80,69 \text{ долей.}$$

Следует отметить, что этот четвертый этап совершенно не отражен в предложенном методе, что повлекло за собой дополнительную ошибку около 1%. Для валентных электронов, притягиваемых по линии связи атомом  $A$ , будем иметь:

$$(\Sigma Z_{A,B} : k) : (\Sigma I_{A,B} : I_A) = (\Sigma Z_{A,B} \cdot I_A) : (\Sigma I_{A,B} \cdot k) = 0,016 e,$$

а для атома  $B$  —  $(\Sigma Z_{A,B} \cdot \Sigma I_B) : (\Sigma I_{A,B} \cdot k) = (409,61 \cdot 8) : (414,75 \cdot 3) = = 1,317 e$ .

Умножая эти выражения на координационное число (!?), получаем доли удерживаемых атомом валентных электронов на всех его линиях связи первой координационной сферы:

$$\sigma_A = \frac{\Sigma Z_{A,B} \cdot I_A \cdot k}{\Sigma I_{A,B} \cdot k} = I_A \cdot \frac{\Sigma Z_{A,B}}{\Sigma I_{A,B}} \approx 0,10 \text{ и аналогично}$$

$$\sigma_B = \Sigma I_B \cdot \frac{\Sigma Z_{A,B}}{\Sigma I_{A,B}} \approx 7,89.$$

Откуда доля отданных атомом  $A$  электронов будет

$$Z_A^* = Z_A - \sigma_A = Z_A - I_A \cdot \frac{\Sigma Z_{A,B}}{\Sigma I_{A,B}} = 0,90^+,$$

а присоединенных к атому  $B$ :

$$Z_B^* = Z_B - \Sigma I_B \cdot \frac{\Sigma Z_{A,B}}{\Sigma I_{A,B}} = 0,89^-. \quad (1)$$

Из этих формул следует, что рассчитанный по предложенному методу эффективный заряд не зависит от координационного числа и кристаллической структуры соединения.

Действительно, если отвлечься от структурных взаимоотношений атомов, то для одной молекулы NaCl будем иметь: 1 — сумма зарядов валентных электронов  $\Sigma Z_{A,B} = Z_A + Z_B$ , 2 — эти электроны притягиваются к каждому атому с энергией  $I_A$  и  $\Sigma I_B$  соответственно, 3 — общая энергия притяжения этих электронов атомами равна  $\Sigma I_{A,B}$ , 4 — относительная доля энергии притяжения этих электронов атомом  $A$  и атомом  $B$  равна  $I_A : \Sigma I_{A,B}$  и  $\Sigma I_B : \Sigma I_{A,B}$ , 5 — доля валентных электронов, связанных с каждым атомом в молекуле будет  $\sigma_A = \Sigma Z_{A,B} \cdot I_A : \Sigma I_{A,B}$  и  $\sigma_B = \Sigma Z_{A,B} \cdot \Sigma I_B : \Sigma I_{A,B}$ , 6 — эффективный заряд атома в молекуле

$$Z_A^* = Z_A - \sigma_A = Z_A - I_A \cdot \Sigma Z_{A,B} : \Sigma I_{A,B}$$

и

$$Z_B^* = Z_B - \Sigma I_B \cdot \Sigma Z_{A,B} : \Sigma I_{A,B} \quad (II)$$

Полное совпадение формул I и II еще раз доказывает, что эффективный заряд, вычисленный по методу, предлагаемому В. А. Тимесковым, не зависит от координационного числа и структуры минерала. Однако известно, что распределение валентных электронов между катионом и анионом зависит от типа кристаллической решетки минерала, что наглядно проявляется в спектрах поглощения и люминесценции, например, сфалерита и вюрцита [4 и др.].

Обращает на себя внимание, что в процессе рассмотрения метода и в конечных формулах (I) совершенно не учитывается энергия сродства атома к электрону, хотя она существенно влияет на валентные электроны атомов соединений [5 и др.]. Обозначим энергию сродства атомов через  $E_A$  и  $E_B$ , а их сумму  $\Sigma E_{A,B}$ . Совершенно аналогично рассуждая, введем энергию сродства со второго этапа и в результате получим:

$$Z_A^* = Z_A - \sigma'_A = Z_A - (I_A + E_A) \cdot \frac{\Sigma Z_{A,B}}{\Sigma I_{A,B} + \Sigma E_{A,B}}$$

и

$$Z_B^* = Z_B - \sigma'_B = Z_B - (\Sigma I_B + E_B) \cdot \frac{\Sigma Z_{A,B}}{\Sigma I_{A,B} + \Sigma E_{A,B}} \quad (III)$$

Для двухатомных гетерополярных соединений большей валентности формулы немного изменяются:

$$Z_A^* = Z_A - (\Sigma I_A + E_A) \cdot \frac{\Sigma Z_{A,B}}{\Sigma I_{A,B} + \Sigma E_{A,B}}$$

$$Z_B^* = Z_B - (\Sigma I_B + E_B) \cdot \frac{\Sigma Z_{A,B}}{\Sigma I_{A,B} + \Sigma E_{A,B}}, \quad (IV)$$

где  $\Sigma I_{A,B} = \Sigma I_A + \Sigma I_B$ .

В таблице 1 эффективные заряды и степени ионности связи, вычисленные В. А. Тимесковым [3а и б], сравниваются с результатами по формулам I—IV, Р. Л. Баринского, В. И. Нефедова [1] и А. С. Поваренных [6] для некоторых двухатомных гетерополярных соединений.

Из таблицы следует, что уточнение влияния катиона на валентные электроны и учет энергии сродства атомов к электрону мало изменяют результаты, полученные В. А. Тимесковым. Это обстоятельство не указывает однозначно на достоверность или несоответствие используемых автором положений естественным процессам в минералах. Критерием эффективности метода в этом случае может явиться только практика. Результаты для щелочных галогенидов, как и для других соединений, рассчитанных В. А. Тимесковым, показывают, что их максимальная ионность химической связи не превышает 95%. Следует отметить, что во всех этих случаях рассматривается суммарная электронная плотность, которая, вероятно, у катионов действительно не может быть равна нулю, т. к. внешние валентные облака атомов в соединениях сильно проникают друг в друга [7]. Наряду с этим для катионов щелочных галогенидов известен эффективный заряд „+1“ [8 и др.]. Наличие такого заряда подтверждается нашими исследованиями для валентного электрона калия в KCl, который, по нашим расчетам [9], пространственно располагается около атома галоида и определяет первый максимум поглощения чистых, только что выращенных, невозбуждавшихся кристаллов KCl\*. Минимальная степень ионности для щелочных галогенидов по В. А. Тимескову (~87%) ближе к последним рентгеновским исследованиям (~60%) [1], чем к вычисленным значениям по А. С. Поваренных (~43%). Среди некоторых двухатомных гетерополярных двухвалентных соединений, которые нам приходилось изучать, наибольшее сходство по степени ионности новый метод дает с результатами по А. С. Поваренных для BaO. Вероятно, из-за перекрытия электронных облаков валентных электронов эти значения почти в два раза больше наших результатов, полученных при исследовании спектров поглощения и люминесценции [10]. Остальные двухвалентные соединения

\* После возбуждения квантами с энергией  $E \geq 7,7$  эв такие кристаллы проявляют в области первого максимума экситонное поглощение, обусловленное возбуждением ионизованных диполей  $K^+Cl^-$ .



Эффективные заряды атомов и степень ионности  
химической связи некоторых соединений

Соединение	Атом	Эффективный заряд			Степень ионности связи, %				
		по формулам			по формулам			по [1]	по [6]
		[3]	I—II	III—IV	[3]	I—II	III—IV		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
LiF	Li	+0,94	+0,94	+0,92	93	94	94	87	95
	F	-0,92	-0,94	-0,95					
LiCl	Li	+0,90	+0,89	+0,88	89	89	87	—	66
	Cl	-0,88	-0,89	-0,85					
LiBr	Li	—	+0,88	+0,87	—	88	87	—	55
	Br	—	-0,88	-0,87					
LiI	Li	—	+0,86	+0,87	—	87	87	—	43
	I	—	-0,85	-0,86					
NaF	Na	+0,94	+0,94	+0,93	93	94	94	61	96
	F	-0,92	-0,94	-0,95					
NaCl	Na	+0,90	+0,90	+0,89	89	90	90	76	67
	Cl	-0,88	-0,89	-0,90					
NaBr	Na	—	+0,89	+0,88	—	89	88	66	57
	Br	—	-0,88	-0,87					
NaI	Na	—	+0,89	+0,88	—	87	88	63	45
	I	—	-0,85	-0,87					
KF	K	—	+0,94	+0,94	—	94	95	—	98
	F	—	-0,94	-0,95					
KCl	K	+0,94	+0,91	+0,90	93	91	90	80	72
	Cl	-0,92	-0,91	-0,90					
KBr	K	+0,94	+0,91	+0,89	93	91	88	76	62
	Br	-0,92	-0,91	-0,87					
KI	K	+0,94	+0,90	+0,89	93	90	89	69	50
	I	-0,92	-0,90	-0,88					
RbF	Rb	—	+0,95	+0,95	—	95	95	—	99
	F	—	-0,94	-0,95					
RbCl	Rb	—	+0,92	+0,92	—	92	93	—	74
	Cl	—	-0,91	-0,94					
RbBr	Rb	—	+0,91	+0,91	—	91	90	—	63
	Br	—	-0,91	-0,88					
RbI	Rb	—	+0,90	+0,90	—	90	91	—	51
	I	—	-0,90	-0,90					
CsF	Cs	—	+0,95	+0,95	—	95	95	—	99
	F	—	-0,94	-0,95					
CsCl	Cs	—	+0,92	+0,93	—	92	94	—	75
	Cl	—	-0,91	-0,94					
CsBr	Cs	—	+0,91	+0,91	—	91	91	—	65
	Br	—	-0,91	-0,91					

Соединение	Атом	Эффективный заряд			Степень ионности связи, %				
		по формулам			по формулам			по [1]	по [6]
		[3]	I—II	III—IV	[3]	I—II	III—IV		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Csl	Cs	—	+0,91	+0,92	—	91	91	—	53
	I	—	-0,90	-0,90					
BaO	Ba	+1,70	+1,73	+1,72	85	87	86	—	85
	O	-1,70	-1,73	-1,72					
ZnS	Zn	+1,20	+1,28	+1,28	60	63	64	43	22
	S	-1,20	-1,25	-1,26					
CuS	Cu	—	+1,26	+1,22	—	63	61	18	16
	S	—	-1,25	-1,20					
MnS	Mn	—	+1,36	+1,39	—	68	69	43	29
	S	—	-1,37	-1,39					
FeS	Fe	—	+1,36	+1,36	—	68	68	35	27
	S	—	-1,35	-1,35					
CdS	Cd	+1,24	+1,31	+1,32	62	66	66	40	25
	S	-1,25	-1,32	-1,30					
TiCl	Ti	—	+0,88	+0,84	—	87	85	100	62
	Cl	—	-0,86	-0,85					

в таблице 1 заметно отличаются по степени ионности связи от результатов Р. Л. Баринского и В. И. Нефедова [1] и вычислений по А. С. Поваренных [6]. В результатах нового метода по определению ионности щелочных галоидов обращает на себя внимание и то, что разность между фторидами и иодидами составляет всего несколько процентов, в то время как по А. С. Поваренных она изменяется на 40—50%.

Все вышеизложенное не дает пока возможности считать предложенный метод завершенным. Однако физические основы метода позволяют надеяться на его дальнейшее развитие и совершенствование. На наш взгляд, это развитие должно происходить путем корректирования его не другими методами [3а], а практикой. Очевидно энергия сродства атома к электрону должна занять в методе более определяющее положение, так как на данной стадии его разработки она сильно маскируется суммой потенциалов ионизации. Вероятно, следует в какой-то форме учесть разность между суммой последовательно определяемых потенциалов ионизации и энергией одновременно возмущаемых валентных электронов химической связью атомов в соединениях.

И наконец, надо найти иной путь учета кристаллической структуры, что позволит рассмотренному методу занять достойное место в ряду исследований минералов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Л. Баринский, В. И. Нефедов. Рентгено-спектральное определение зарядов атомов в молекулах. М., „Наука“, 1966.
2. В. С. Урусов. Теплоты сублимации и эффективные заряды атомов в некоторых минералах. — „Геохимия“, 1965, № 9.
3. В. А. Тимесков. Физика минералов. Казань, Изд-во КГУ, 1969; Его же. „Физика минералов“. Казань, Изд-во КГУ, 1970.
4. Д. Кюри. Люминесценция кристаллов. М., ИЛ, 1961.
5. У. С. Файф. Введение в геохимию твердого тела. М., „Мир“, 1967.
6. А. С. Поваренных. Кристалло-химическая классификация минеральных видов. Киев, „Наукова думка“, 1966.
7. В. И. Лебедев. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л., Изд-во ЛГУ, 1969.
8. Р. Л. Баринский. Исследование химической связи по рентгеновским спектрам. — Журнал структурной химии, т. 8, 1967, № 5.
9. С. И. Изюмский. — ДАН СССР, т. 195, 1970, № 6.
10. С. И. Изюмский. — Зап. ВМО, ч. 100, в. 4, 1971.

Г. А. КРИНАРИ

## К МЕТОДИКЕ ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ НЕБАЗАЛЬНЫХ ОТРАЖЕНИЙ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

В практике рентгеноструктурных исследований глинистых минералов чаще всего используются дифрактограммы, содержащие одни базальные отражения, которые получаются при съемке ориентированных препаратов. Такая методика, однако, не универсальна, т. к. при этом теряется значительная часть необходимой рентгеновской информации. Задачи, для решения которых недостаточно одних только  $00l$  рефлексов, хорошо известны: это определение величины параметра  $b_0$  по линии 060 для всех слоистых силикатов, установление политипных модификаций слюд, идентификация минералов из группы смектитов по линиям  $hk$ , определение степени кристаллического совершенства каолинита и т. д. [1]. Обычно в данном случае применяется съемка неориентированных образцов, получение которых связано с определенными методическими трудностями, особенно при использовании автоматических дифрактометров. Как известно, дифрактограмма отражений типа  $hko$  может быть получена и с ориентированного препарата при использовании „съемки на прохождение“, при которой плоскость преимущественной ориентировки глинистых частиц устанавливается перпендикулярно первичному рентгеновскому лучу при нулевом положении счетчика квантов. Для реализации этого метода Рич [2] предложила готовить препараты путем осаждения глинистых частиц из суспензии на тонкую алюминиевую фольгу, закрепленную на жесткой рамке. Несложный прием позволил нам получить те же результаты и без применения металлических подложек. Обычный дифрактометрический препарат, представляющий собой покровное стекло с пленкой осажденных из суспензии глинистых частиц, после насыщения этиленгликолем смачивается спиртом, укладывается в сложенный углом лист фильтровальной бумаги и зажимается между двумя плоскопараллельными стеклянными пластинками. Спустя некоторое время, достаточное для того, чтобы спирт полностью про-

питал глинистую пленку, препарат, остающийся зажатый между стеклами, помещается в муфельную печь с температурой порядка 300° на время, необходимое для полного выкипания спирта, (10—30 сек). После такой процедуры, иногда повторенной несколько раз, глинистая пленка, как правило, легко отделяется от стеклянной подложки и может быть перенесена на держатель образцов дифрактометра, рабочие плоскости которого предварительно смачиваются вазелиновым маслом или глицерином. То же самое может быть сделано и с прокаленным препаратом, однако и в этом случае желательно предварительное насыщение этиленгликолем, которое обеспечивает лучшую ориентировку глинистых частиц и делает их пленку неупругой. Оптимальная толщина пленки составляла в нашем случае 0,2—0,3 мм.

В принципе, дифрактограмма, снятая „на прохождение“ с ориентированного образца глинистой фракции, должна содержать только отражения типа *hko*. Однако степень ориентированности реальных препаратов обычно не очень высока и может регулироваться изменением режима осаждения, что позволяет получать при „съемке на прохождение“ и рефлексы *hkl*. Таким образом, с одного препарата, подготовленного соответствующим образом, могут быть получены серии как базальных, так и небазальных отражений, включая *hkl* рефлексы.

На рис. 1, 2 изображены дифрактограммы глинистой составляющей алевролита верхне-казанского возраста из нижнего течения р. Вятки. (Обр. 1359) 1а и 1б — обычная съемка; а — воздушно сухой, б — насыщенный этиленгликолем. Дифрактометр УРС-50 ИМ, счетчик МСТР-4, 28kV, 5mA, фильтрованное Си излучение. Рис. 2 — „съемка на прохождение“, дифрактометр УРС-50 ИМ со сцинтилляционной регистрацией, реализованной на стандартных блоках СРС-1, УШ-1, АДД-1, ИСС-3, БВ-2; 28kV, 9mA, фильтрованное Си излучение, щели — 0,5 мм, скорость вращения счетчика квантов 1°  $\theta$  в минуту. Как видно из рис. 1, образец содержит хлорит, иллит и неупорядоченно смешанно-слоистую фазу, содержащую как разбухающие, так и неразбухающие пакеты. Собственно смектитовые минералы отсутствуют. На дифрактограмме рис. 2, полученной с того же препарата, зафиксирован практически полный набор небазальных отражений иллита, позволяющий отнести последний к политипной модификации 2M<sub>1</sub>; интенсивный рефлекс 060 хлорита (1,536 ± 0,002 Å) и серия полос двумерной дифракции смектитовых слоев, которая частично накладывается на рефлексы иллита (4,49; 2,57; 2,24; 2,18; 1,696; 1,666; 1,296; 1,250). Анализ *hk* отражений смектитовых слоев указывает на их принадлежность к монтмориллонит-бейделлитовому ряду.

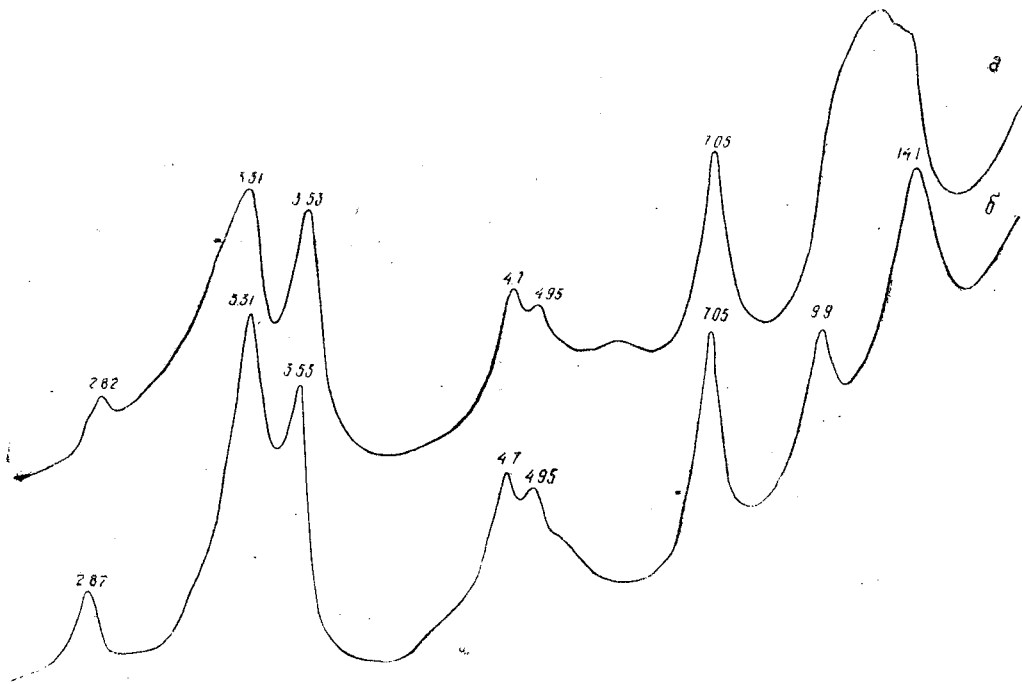


Рис. 1

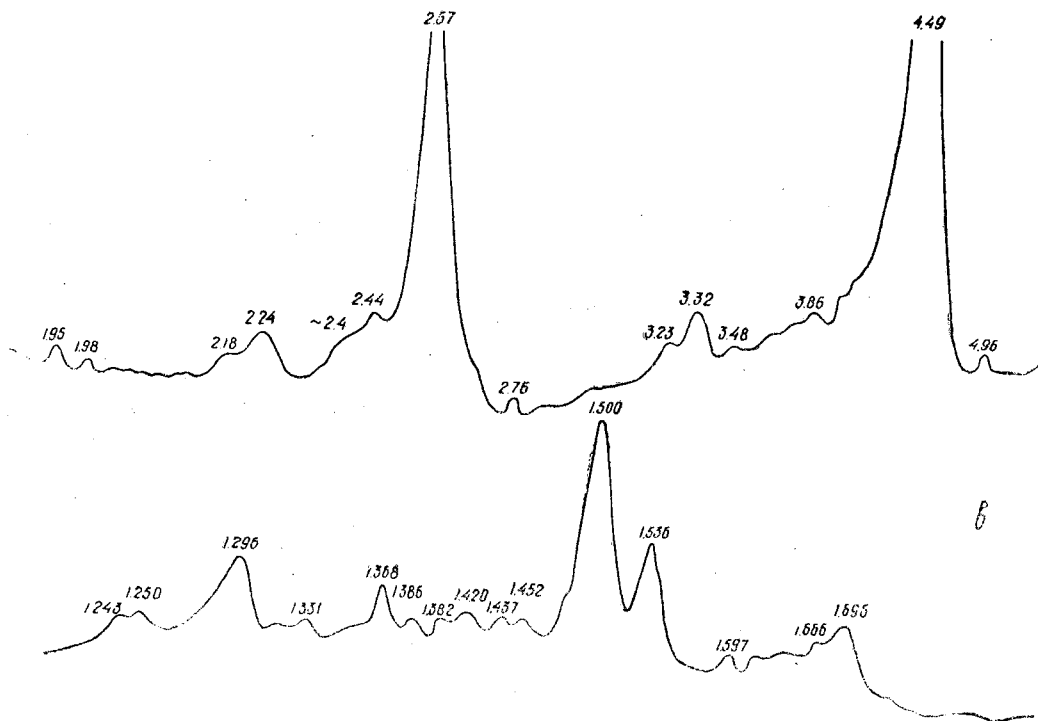


Рис. 2

В табл. 1 приведены полученные вышеуказанным способом дифракционные данные для бейделлита из докембрийского аргиллита, Берестовец УССР (обр. № 5/19) в сопоставлении с данными Уира для бейделлита из рудника Блек-Джек, Айдахо [1]. Принадлежность исследуемого образца к бейделлиту контролировалась по методу Грин-Келли. Линии, отмеченные \*, возможно, относятся к слюдяным пакетам, хотя на дифрактограмме, снятой „на отражение“, рефлексов, кратных  $10 \text{ \AA}$  не наблюдается.

Таблица 1

$d \text{ \AA}$ вычисл.	$hkl$	Блек-Джек		Обр. № 5/19	
		набл. $d \text{ \AA}$	$I$	$d \text{ \AA}$ набл.	$I$
4,48	020; 110			4,48	10
4,35	021	4,42	10	4,30	8
				4,11*	4
3,99	022	3,95	10	4,01	4
				3,86*	2 ш
				3,65*	2 ш
3,56	023	3,54	10	3,53	5
				3,34*	5
3,15	024	3,17	2	3,15	1
				3,00*	4
2,77	025	2,76	1		
2,59	200; 130				
2,56	201	2,565	8	2,569	8
2,48	202	2,50	10	2,51	10
				2,44*	4
2,37	203	2,36	8	2,38	5
{ 2,23	204				
{ 2,24	040; 220	2,24	2	2,25	5
{ 2,22	041				
{ 2,17	042	2,19	2	2,21	3
{ 1,695	240; 310; 150			2,17	2
{ 1,687	241	1,693	6	1,695	6
1,664	242	1,663	8	1,662	6
1,628	243	1,623	6	1,626	2
1,581	244	1,573	1	1,572	1
1,526	245	1,528	1	1,496	10
1,495	060; 330	1,498	10	1,294	8 ш
1,295	400; 260	1,293	8	1,26*	4 ш
1,244	420; 350; 170	1,243	8	1,244	4

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Под редакцией Г. Брауна., 1965.
2. Rich C. J. Determination of 060 reflection of clay minerals. Amer. Min. 42, 569—570, 1957.



## СОДЕРЖАНИЕ

Хасанов Р. А., Низамутдинов И. М., Винокуров В. М. Дефектные серо-кислородные ион-радикалы в кристаллах барита	3
Хасанов Р. А., Низамутдинов И. М., Винокуров В. М., Волков Л. А. Дефектные электронно-дырочные центры в ангидрите	11
Винокуров В. М., Гайнуллина Н. М., Низамутдинов Н. М. ЭПР ионов $Fe^{3+}$ и $Mn^{2+}$ некоторых радиационных центров в цирконе	18
Гайнуллина Н. М., Низамутдинов И. М., Винокуров В. М. К вопросу о возможности изоморфного внедрения ионов $Mn^{2+}$ в структуру нитрата аммония $NH_4NO_3$	25
Самойлович М. И., Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Л. Д. Подольских. Азот в алмазе. Исследование структурных дефектов в кристаллах синтетического алмаза с различными примесями	31
Винокуров В. М., Захарченко Т. А., Низамутдинов Н. М. Изменение ориентации осей намагниченности и осей оптической индикатрисы от типов примесных ионов и их концентрации	54
Булка Г. Р., Винокуров В. М. Изучение схемы водородных связей в кристаллах $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ методом ПМР	62
Булка Г. Р., Винокуров В. М. Протонный магнитный резонанс в монокристаллах $Li_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	68
Веденин С. В., Винокуров В. М. Определение проницаемости гранулярных коллекторов нефти импульсным методом ЯМР	72
Столов А. Л., Яковлева Ж. С. Оптические спектры монокристаллов двойных нитратов	78
Бахтин А. И. Оптические спектры поглощения сфена	87
Бахтин А. И. Оптические спектры поглощения природных цирконов	91
Урасин М. А. Особенности химизма биотитов изверженных горных пород	99
Изюмский С. И. О вычислении эффективных зарядов атомов в минералах	108
Кринари Г. А. К методике дифрактометрической регистрации небазальных отражений глинистых минералов	115

## МАГНИТНАЯ И ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

### *Сборник статей*

Редактор *Р. С. Александрова*  
Техн. редактор *Н. А. Лебедевка*  
Обл. художника *Р. Н. Степанова*  
Корректор *Е. П. Порфирьева*

Сдано в набор 15/III-72 г. Подписано к печати 1/XI-74 г. ПФ 11150.  
Формат бумаги  $60 \times 90^{1/16}$ . Печ. л. 7,5. Уч.-изд. л. 7,41. Заказ Е-365.  
Тираж 500 экз. Цена 60 коп.

Издательство Казанского университета  
Казань, ул. Ленина, д. 4/5.

Полиграфкомбинат им. К. Якуба Управления по делам издательств,  
полиграфии и книжной торговли Совета Министров ТАССР,  
Казань, Миславского, 9.

60 коп.

20086

Д4

49841

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
КАЗАНСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА