

孔雀石和蓝铜矿的局域结构和吸收光谱的研究

彭松山, 陈太红, 谌家军

(西华师范大学物理与电子信息学院, 南充 637002)

摘要:在晶体场理论的基础上, 采用半自洽场(Semi-SCF)自由 Cu^{2+} 的 d 轨道模型和点电荷模型, 建立了过渡金属离子矿物晶体的局域结构和吸收光谱之间的定量关系, 统一的解释了孔雀石和蓝铜矿的局域结构和 Cu^{2+} 的不同占位时的吸收光谱, 所得理论计算结果与实验值一致, 同时在理论上预测了它们的顺磁 g 因子, 这为进一步研究孔雀石和蓝铜矿的结构、光学、磁学、热学及高压等性质提供了理论依据。

关键词:晶体场; 局域结构; 吸收光谱; 电子顺磁共振

中图分类号: O737

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2008)05-1040-04

Investigation on the Local Structure, Optical Absorption Spectra of Malachite and Azurite

PENG Song-shan, CHEN Tai-hong, CHEN Jia-jun

(Department of Physics and Information, China West Normal University, Nanchong 637002, China)

Abstract: Based on the crystal field theory, the semi-SCF d -orbit wave functions model of free Cu^{2+} ions and the point-charge model are adopted to establish the quantificational relationship between the local structure and the optical absorption spectrum. The local structure and the optical absorption spectra of malachite and azurite for two sites of Cu^{2+} ions are explained uniformly. The theoretical calculations agree with the experiment findings well, the unknown electron paramagnetic resonance (EPR) spectrum is calculated at the same time. This work provides a theoretical basis for investigations on the structure, optical proportion, magnetic proportion, heat proportion and high-pressure proportion et al of malachite and azurite..

Key words: crystal field; local structure; optical absorption spectrum; electron paramagnetic resonance

1 引 言

含有过渡金属离子矿物晶体的吸收光谱反映过渡金属离子在矿物晶体中所处位置的对称性和金属-配位体键长的有关性质。通过对矿物晶体吸收光谱和电子顺磁共振谱的实验研究和理论解释, 不仅能得到有关矿物晶体的化学特征以及物理特性的可贵信息, 而且能帮助我们更多的了解金属离子矿物晶体的结构、表型特征、内部成份以及高压和热学特性等许多问题^[1,2]。

随着光谱分析技术、配位场理论和晶体场理论的进一步发展, 大大促进了对含过渡金属离子矿物晶体的局域结构、光学和磁学性质的研究^[3-5]。二十世纪六七十年代, 自从 Hush 和 Burns 等把晶体场理论成功地用于解决矿物晶体的相关问题以来^[6-8], 这个理论被广泛地应用到地球化学和矿物学的研究, 使得矿物学的

基金项目: 四川省教育厅青年科研基金(2006B041); 四川省教育厅重点项目基金(2006C022)资助项目

作者简介: 彭松山(1983-), 男, 研究生, 主要从事凝聚态物质的结构、光学、磁学性质的研究。

通讯作者: 陈太红. E-mail: cthgqx@126.com

研究领域有了很大的成就。二十世纪九十年代,赵敏光等^[9,10]在总结斯莱特波函数的基础上又进一步提出了半自洽场 d 轨道模型,使过渡金属离子矿物晶体的局域结构、光学、磁学性质统一联系起来,并且得到很好的解释。

孔雀石和蓝铜矿是自然界最常见的含 Cu^{2+} 碳酸盐矿物,它们的局域结构、光学及磁学性质对研究地质结构、矿物学及复合材料等都有重要的意义。Susse 和 Zigan 等^[11,12]通过实验测得了孔雀石和蓝铜矿中 Cu-O 的多面体结构,孔雀石(如图 1a 所示)中 Cu^{2+} 处于两种畸变的八面体配位结构^[11]: $\text{Cu}^{2+}(\text{I})$ 被四个 O^{2-} 和两个 OH^- 所包围,而 $\text{Cu}^{2+}(\text{II})$ 则被两个 O^{2-} 和四个 OH^- 包围;在蓝铜矿(如图 1b 所示)也有两种配位多面体结构^[12]: $\text{Cu}^{2+}(\text{I})$ 为四配位的平面四面形,

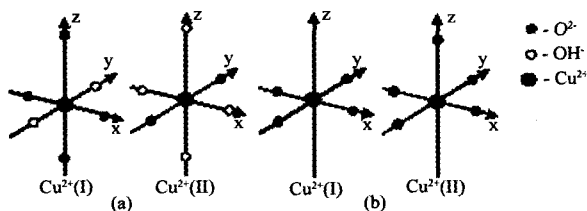


图1 孔雀石(a)和蓝铜矿(b)的晶体结构

Fig. 1 The crystal structure of Malachite (a) and Azurite (b)

$\text{Cu}^{2+}(\text{II})$ 则为五配位的四方锥,配体均为 O^{2-} , 它们的结构如图 1 所示。同时,在实验中对孔雀石和蓝铜矿的吸收光谱也进行了测定^[13],但对其局域结构和吸收光谱进行合理、统一解释的相关报道却没有。

本文基于赵敏光等所提出的方法和理论^[9,10],采用了半自洽场(Semi-SCF)自由 Cu^{2+} 的 d 轨道模型和点电荷模型,对孔雀石和蓝铜矿晶体中 Cu^{2+} 不同占位时的局域结构和吸收光谱、EPR 谱进行了统一解释,研究表明,在孔雀石和蓝铜矿中由于 Cu^{2+} 离子不同占位,使得晶体具有不同的畸变结构,跃迁能级简并解除,基态和激发态谱项发生分裂。

2 理论模型

2.1 自由 Cu^{2+} 离子的半自洽场 $3d$ 轨道模型

采用赵的半自洽场 $3d$ 轨道模型,自由 Cu^{2+} 离子的 $3d$ 轨道径向波函数可以写为^[14]

$$R_{3d}(r) = 0.790 \left[\frac{11.9^{7/2}}{(6!)^{1/2}} \right] r^2 \exp(-5.95r) + 0.523 \left[\frac{2.36^{7/2}}{(6!)^{1/2}} \right] r^2 \exp(-1.18r) \quad (1)$$

利用以上 $3d$ 轨道波函数可以计算出自由 Cu^{2+} 的 ζ_d^0 、 $\langle r^2 \rangle_0$ 和 $\langle r^4 \rangle_0$ 为

$$\zeta_d^0 = 830 \text{ cm}^{-1}; \langle r^2 \rangle_0 = 3.11 \text{ a.u.}; \langle r^4 \rangle_0 = 44.8 \text{ a.u.} \quad (2)$$

角标 0 或上标 0 代表参量对应于自由离子的情况。

当 Cu^{2+} 离子掺入晶体中后,由于电子云伸展效应,中心金属离子和配体轨道发生重叠,这些参量会减小^[15,16]。按平均共价理论,这种效应可用平均共价性缩小因子 N 来描述,所以旋-轨耦合系数以及 $\langle r^n \rangle$ 的径向期望值可做以下近似

$$\zeta_d = N^2 \zeta_d^0; \langle r^2 \rangle = N^2 \langle r^2 \rangle_0; \langle r^4 \rangle = N^2 \langle r^4 \rangle_0 \quad (3)$$

2.2 点电荷模型

采用点电荷模型,对于六配体 C_{2v} 对称的晶场,晶场参量可用晶体的结构参量分别表示如下

$$\begin{aligned} D_q &= -\frac{e}{84} \left[\frac{3q_1}{R_{\perp 1}^5} + \frac{3q_2}{R_{\perp 2}^5} + q_3 \left(\frac{4}{R_{//1}^5} + \frac{4}{R_{//2}^5} \right) \right] \langle r^4 \rangle \\ D_s &= \frac{e}{7} \left[\frac{q_1}{R_{\perp 1}^3} + \frac{q_2}{R_{\perp 2}^3} - q_3 \left(\frac{1}{R_{//1}^3} + \frac{1}{R_{//2}^3} \right) \right] \langle r^2 \rangle \\ D_t &= -\frac{5e}{12} \left[\frac{q_1}{R_{\perp 1}^5} + \frac{q_2}{R_{\perp 2}^5} \right] \langle r^4 \rangle \\ D_{\zeta} &= -\frac{e}{7} \left[\frac{q_1}{R_{\perp 1}^3} - \frac{q_2}{R_{\perp 2}^3} \right] \langle r^2 \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

$$D_{\eta} = -\frac{5e}{84} \left[\frac{q_1}{R_{\perp 1}^5} - \frac{q_2}{R_{\perp 2}^5} \right] \langle r^4 \rangle$$

其中 e 为电子电荷, q_1 、 q_2 、 q_3 分别为各配体的有效电荷, $R_{\perp 1}$ 、 $R_{\perp 2}$ 和 $R_{//1}$ 、 $R_{//2}$ 分别垂直于 Z 轴平面上各配体与中心 Cu^{2+} 离子的键长和平行于 Z 轴的各配体与中心 Cu^{2+} 离子的键长。

采用以上所设晶场参量, $3d^9$ 电子组态 Cu^{2+} 离子在 C_{2v} 对称时晶体场作用下非零晶场矩阵元可以表示为

$$\begin{aligned} \langle A_{1g} | V | A_{1g} \rangle &= 6D_q - 2D_s \\ \langle A_{2g} | V | A_{2g} \rangle &= D_q + 2D_s + D_t \\ \langle B_{1g} | V | B_{1g} \rangle &= D_q + 2D_s - D_t \\ \langle B_{2g} | V | B_{2g} \rangle &= -4D_q - D_s + 3D_t - 4D_{\eta} \\ \langle B_{3g} | V | B_{3g} \rangle &= -4D_q - D_s - 3D_t + 4D_{\eta} \\ \langle A_{1g} | V | A_{2g} \rangle &= \langle A_{2g} | V | A_{1g} \rangle = -2\sqrt{3}(D_t + D_{\eta}) \end{aligned} \quad (5)$$

其中 V 表示晶场势单粒子算符。在(4)和(5)式中, 当 $R_{//1} \rightarrow \infty$ 、 $R_{//2} \rightarrow \infty$ 时, (4)和(5)式便过渡到四配体(平面正方形) C_{2v} 对称时的晶场参量和非零晶场矩阵元; 当 $R_{//2} \rightarrow \infty$, (4)和(5)式便过渡到五配体(四方锥) C_{2v} 对称时的晶场参量和非零晶场矩阵元。

表1 孔雀石和蓝铜矿晶体的吸收光谱、顺磁 g 因子的理论值和实验值的比较

Tab.1 The comparison of the theoretical and experimental values of the optical absorption spectra and paramagnetic g -factor for malachite and azurite

Optical absorption spectra and g -factor	Calculated		Observed ^[13]		
	$\text{Cu}^{2+}(\text{I})$	$\text{Cu}^{2+}(\text{II})$	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Malachite $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$		5649			
$A_{1g} \rightarrow A_{2g}$	8406		8800	8800	9000
$B_{1g} \rightarrow A_{2g}$		12403	12300	12460	12300
$B_{1g} \rightarrow A_{2g}$	13644				
$B_{2g} \rightarrow A_{2g}$		13273	13200	13300	13100
$B_{3g} \rightarrow A_{2g}$		13519			
$B_{2g} \rightarrow A_{2g}$	14654		14500	15000	14630
$B_{3g} \rightarrow A_{2g}$	15101				
g_z	2.2418	2.2619			
g_x	2.0476	2.0525			
g_y	2.0506	2.0553			
Azurite $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$		9560			
$B_{1g} \rightarrow A_{2g}$		13675	12500	12600	12600
$A_{1g} \rightarrow A_{2g}$	13418				
$B_{1g} \rightarrow A_{2g}$	14601		14900		
$B_{2g} \rightarrow A_{2g}$		15384			
$B_{3g} \rightarrow A_{2g}$		15960	16300	15870	15800
$B_{2g} \rightarrow A_{2g}$	17264		17400		
$B_{3g} \rightarrow A_{2g}$	17950				
g_z	2.2709	2.2854			
g_x	2.0475	2.0527			
g_y	2.0496	2.0554			

注: 能量均以 cm^{-1} 为单位。(Notes: All energies are in units of cm^{-1})

3 计算结果

通过(1)~(5)式就可将晶体局域结构与其吸收光谱联系起来。在孔雀石中^[11](图1a), 当 $\text{Cu}^{2+}(\text{I})$ 占位时 q_1 和 q_3 表示 O^{2-} 配体的有效电荷, q_2 表示 OH^- 配体的有效电荷, $R_{\perp 1}$ 、 $R_{//1}$ 和 $R_{//2}$ 为中心 Cu^{2+} 与 O^{2-} 配

体的键长, $R_{\perp 2}$ 为中心 Cu^{2+} 与 OH^- 配体的键长, 其中 $R_{\perp 1} = 0.2029 \text{ nm}$, $R_{\perp 2} = 0.1907 \text{ nm}$, $R_{//1} = 0.2620 \text{ nm}$, $R_{//2} = 0.2630 \text{ nm}$; 当 $\text{Cu}^{2+}(\text{II})$ 占位时相应的 OH^- 配体替代 $\text{Cu}^{2+}(\text{I})$ 时 O^{2-} 配体的位置, 此时, $R_{\perp 1} = 0.2079 \text{ nm}$, $R_{\perp 2} = 0.1923 \text{ nm}$, $R_{//1} = 0.2632 \text{ nm}$, $R_{//2} = 0.2353 \text{ nm}$ 。在孔雀石中 O^{2-} 配体和 OH^- 配体的有效电荷分别作为拟合参量取为 q_o 和 q_{OH} 。在蓝铜矿中^[12](图 1b), 当 $\text{Cu}^{2+}(\text{I})$ 占位时 q_1 和 q_2 表示 O^{2-} 配体的有效电荷, $R_{\perp 1}$ 和 $R_{\perp 2}$ 为中心 Cu^{2+} 与 O^{2-} 配体的键长, 其中 $R_{\perp 1} = 0.1930 \text{ nm}$, $R_{\perp 2} = 0.1946 \text{ nm}$; 当 $\text{Cu}^{2+}(\text{II})$ 占位时 q_1 、 q_2 和 q_3 表示 O^{2-} 配体的有效电荷, $R_{\perp 1}$ 、 $R_{\perp 2}$ 和 $R_{//1}$ 为中心 Cu^{2+} 与 O^{2-} 配体的键长, 其中 $R_{\perp 1} = 0.1967 \text{ nm}$, $R_{\perp 2} = 0.1952 \text{ nm}$, $R_{//1} = 0.2358 \text{ nm}$, 在蓝铜矿中 O^{2-} 配体的有效电荷作为拟合参量取为 q_o' 。

把以上各参量代入包括晶场势 V 和自旋-轨道耦合作用的 10×10 阶能量矩阵中, 同时应用 g 因子的三阶微扰公式^[17,18], 通过自编的 Matlab 语言程序, 分别对孔雀石和蓝铜矿中 Cu^{2+} 离子不同占位时的吸收光谱进行拟合计算, 吸收光谱的理论计算结果和光谱谱位的指定与实验结果很好符合, 误差均不超过 5%。对于孔雀石取拟合参量 $N = 0.84$, $q_o = -0.84 e$, $q_{OH} = -0.80 e$; 对于蓝铜矿取拟合参量 $N = 0.88$, $q_o' = -0.76 e$ 。其计算结果列于表 1。

4 结 论

(1) 本文结合晶体的结构数据, 将其微观结构同它的吸收光谱定量地联系起来, 与一般的晶场参量拟合不同。文中在解释孔雀石的局域结构和吸收光谱时仅引入平均共价因子 N 和配体的有效电荷 q_o 、 q_{OH} 三个拟合参量, 而在解释蓝铜矿的吸收光谱和局域结构时仅引入平均共价因子 N 和配体的有效电荷 q_o , 从而避免了多参量拟合的任意性, 提高了辨别光谱和解释局域结构的理论性。

(2) 在孔雀石和蓝铜矿中主要的过渡金属是铜, 它们的吸收光谱主要是由 Cu^{2+} 离子的晶场跃迁决定的。对于在孔雀石和蓝铜矿中 Cu^{2+} 的不同占位, 本文计算了它们的各向异性 g 因子, 这对孔雀石和蓝铜矿的结构、光学、磁学及其它相关性质的研究具有重要的理论价值和指导意义。

(3) 在孔雀石和蓝铜矿中, 由于 Cu^{2+} 离子占位不同, 使得不同占位时 Cu^{2+} 离子的吸收光谱发生重叠, 从而孔雀石在 12300 cm^{-1} 处的吸收光谱最强, 蓝铜矿在 12600 cm^{-1} 处的吸收光谱最强。而孔雀石的跃迁谱项 5649 cm^{-1} 和蓝铜矿跃迁谱项 9560 cm^{-1} 在实验中未被观察到, 可能是由于谱带微弱在样品中没被测出。从表 1 的结果可以看到, 理论计算的光谱项比实验观测值多, 这可能是由于实验仪器的精确度不高, 使得相近谱项未分辨开所致。

参 考 文 献

- [1] 富毓德, 蔡秀成. 矿物物理和矿物材料研究[J]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [2] 张惠芬, 林传易, 马钟玮, 等. 绿松石的某些磁性、光谱特性和颜色的研究[J]. 矿物学报, 1982, 4: 255-261.
- [3] Ballhausen C J. Introduction to ligand field theory[M]. New York: McGraw-Hill, 1962.
- [4] Schläfer H L, Gliemann G. Basic principles of ligand field theory[M]. London: Wiley-Interscience, 1969.
- [5] Satoru S, Yukito T, Hiroshi K. Multiples of transition-metal ions in crystals[M]. New York: Academic Press, 1970.
- [6] Hush N S. Intervalence-transfer absorption[J]. *Prog Inorg Chem*, 1967, 8: 391-692.
- [7] Burns R G. 晶体场的矿物学应用[M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [8] Burns R G. Intervalence transitions in mixed-valence minerals of iron and titanium[J]. *Earth Planet Sci*, 1981, 9: 345-383.
- [9] 赵敏光. 配位场理论[M]. 贵阳: 贵阳人民出版社, 1985.
- [10] 赵敏光. 晶体场和电子顺磁共振理论[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [11] Susse P. Verfeinerung der kristallstruktur des malachits, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ [J]. *Acta Cryst*, 1967, 22(1): 146-151.
- [12] Zigan F, Schuster H D. Verfeinerung der struktur von azurit, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ [J]. *Z Kristallogr*, 1972, 135: 416-436.
- [13] 朱和宝, 林传易. 几种铜碳酸盐矿物的光吸收谱研究[J]. 矿物学报, 1984, 3: 236-244.
- [14] 赵敏光, 胡志雄, 皇起中, 等. 二价铜离子经验波函数及其应用[J]. 地球化学, 1979, 1: 45-51.

由图5、表6可知,在原砖层中面5和点6处有大量的石墨未氧化,TiN 部分氧化,消耗了气孔中的 O_2 ,降低了碳周围的 P_{O_2} ,同时因体积膨胀($\Delta V = 65\%$)而封闭气孔,起到了抑制石墨氧化的作用。

表6 No.2 试样渣侵后原砖层的 EDAX 分析结果

Tab.6 EDAX analysis of original zone in specimen No.2 after slag corrosion

Spectrum	C	N	O	Mg	Si	Ca	Ti	Total	x/%
5	74.24	0.28	17.62	7.01	0.16	0.15	0.54	100.00	
6	34.48	8.85	27.38	12.13	0.74	0.79	15.63	100.00	

4 结 论

(1)渣侵蚀后镁碳砖的反应层中生成高熔点的 $CaTiO_3$,增加了渣的粘度,减轻了渣的渗透。

(2)渣侵蚀后镁碳砖的脱碳层中生成的 $CaTiO_3$ 、 $2MgO \cdot TiO_2$ 、 TiC 、 $Ti(C,N)$ 等;均为高熔点的矿物相,是TiN 提高镁碳砖抗渣侵蚀性的主要原因。

(3)渣侵蚀后镁碳砖的原砖层中部分TiN 氧化,抑制了石墨的氧化。

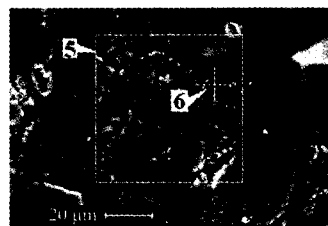


图5 No.2 试样渣侵后脱碳层的 SEM 照片

Fig.5 SEM photograph of decarbonised zone in specimen No.2 after slag corrosion

参 考 文 献

- [1] 吴 锋,李志坚,陈俊红,等. 碳热还原氮化合成TiN的研究[J]. 耐火材料,2006,40(2):89-91.
- [2] 冯聚和. 氧气顶吹转炉炼钢[M]. 北京:冶金工业出版社,1995,71.
- [3] 李志坚,吴 锋,张 玲,等. 抗氧化剂TiN和Al对MgO-C砖性能的影响[J]. 耐火材料,2006,40(5):329-331.
- [4] 吴义权,张玉峰,郭景坤. Ti-N-C-O系的热力学分析与相平衡[J]. 硅酸盐通报,2000,19(6):46.
- [5] 郭瑞松. 工程结构陶瓷[M]. 天津:天津大学出版社,2002,209-216.
- [6] 方民宪,彭金辉,陈厚生,等. 碳热还原法制取碳氮化钛的热力学原理分析[J]. 昆明理工大学学报(理工版),2006,31(5):6-13.
- [7] 于仁红,史晓琪,蒋明学. TiO_2 碳热还原反应的热力学分析[J]. 耐火材料,2005,39(6):67-69.

(上接第1043页)

- [15] Huang P,Hu P,Zhao M G. Theoretical examination of optical and EPR spectra for Cu^{2+} Ion in K_2PdCl_4 Crystal[J]. *J Phys Chem Solids*,2003,64:523-525.
- [16] Chen T H,Wu Y,Lou P. Defect structure of Cu^{2+} center in $K_2SO_4-Na_2SO_4-ZnSO_4$ glasses[J]. *Radiat Eff Def Sol*,2007,9(9):633-636.
- [17] 范应娟. $3d^1$ 离子在八面体四角晶场中的EPR参量的理论研究[D]. 成都:四川大学硕士学位论文,2005.
- [18] 李福珍,李兆民,杜懋陆. Cu^{2+} 基态 b_{2g} 的 g 因子微扰公式及对 Cs_2CuCl_4 和 T_2CuBr_4 的应用[J]. 四川师范大学学报(自然科学版),2002,39(4):767-770.