

宝石级锆石中 Gd^{3+} 的电子顺磁共振

韩世莹 睦云霞

南京大学材料分析中心, 南京, 210008

王福泉

中国地质博物馆, 北京, 100034

1990 年 3 月 23 日收到

本文测量了含有微量 Gd^{3+} 杂质并具有四角对称结构的天然锆石单晶的电子顺磁共振谱。用最小二乘法拟合技术严格地计算了精细结构参数。 Gd 的奇数同位素的超精细结构清晰可辨, 并给出了超精细耦合常数的一级近似值。

PACC: 7630K; 7170C; 9160

一、引 言

锆石是一种硅酸盐矿石, 附属在花岗岩、正长岩和火成岩中, 它的化学式为 $ZrSiO_4$ 。大量宝石级锆石以单晶的形式存在, 具有高密度、抗腐蚀特性, 因此它是一种装饰性的天然宝石。我们采集到的锆石按颜色分类有褐红、红褐、浅蓝和无色透明的等品种, 经电子顺磁共振 (EPR) 检测, 它们几乎都含有稀土杂质 Gd^{3+} 。于是我们详细研究了宝石级锆石中 Gd^{3+} 的 EPR, 给出了表征顺磁离子 Gd^{3+} 磁性基态的精细和超精细结构参数。

二、实 验

实验样品是从福建地域采集的一种无色透明的锆石单晶, 其中 Gd^{3+} 含量在 ppm 数

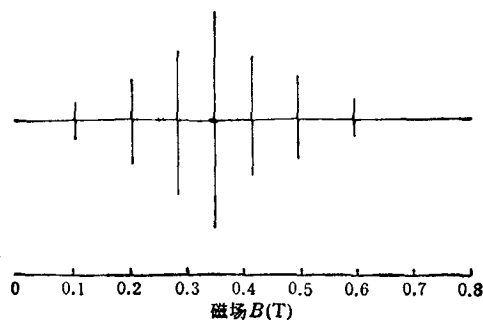


图 1 含 Gd^{3+} 锆石单晶的 EPR 谱 磁场平行于零场分裂张量的 z 轴; $f = 9.7GHz$; $T = 293K$

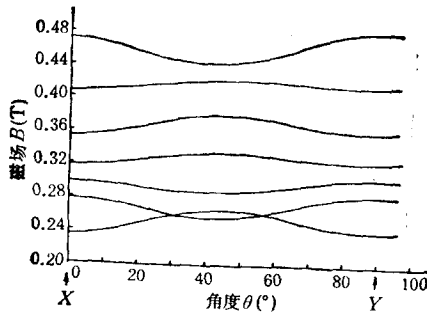


图 2 磁场处在含 Gd^{3+} 钻石单晶的(001)面上,精细线的共振磁场随磁场取向角的变化
 $f = 9.7GHz$; $T = 293K$

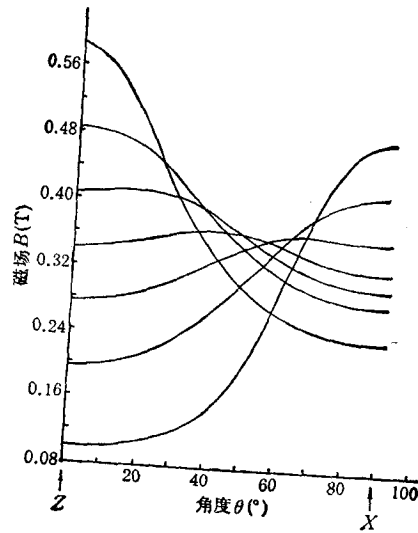


图 3 磁场处在含 Gd^{3+} 钻石单晶的零场分裂张量的主平面 ZX(或 ZY)内精细线的共振磁场随磁场取向角的变化
 $f = 9.7GHz$; $T = 293K$

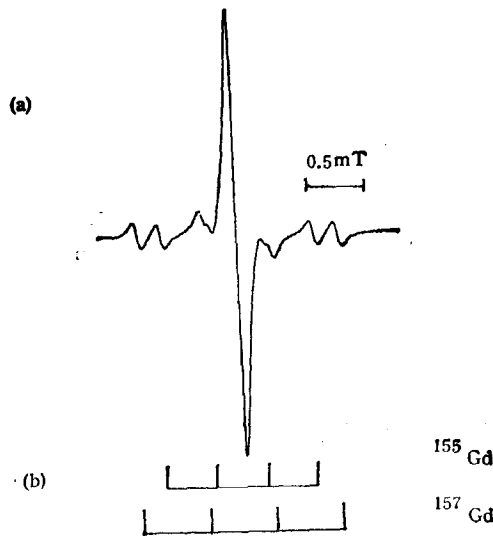


图 4 含 Gd^{3+} 钻石单晶的超精细结构 磁场平行于零场分裂张量的 z 轴; $f = 9.7GHz$; $T = 293K$
(a) 为实验谱; (b) 为相应的杆谱

量级。钻石具有四角结构,空间群为 $I4/amd$, 晶胞参数 $a = 6.607(1) \text{ \AA}$, $c = 5.982(1) \text{ \AA}$, $z = 4$, $\rho = 4.714 \text{ gm/cc}^{[1]}$ 。EPR 测量是用 Bruker 200D-SRC 谱仪在室温 X 波段进行的. 用 EPR 二维旋转测角器按照文献[2]确定了量子化轴 Z 轴亦即零场分裂张量的主轴 Z 轴正好沿着晶胞的 c 轴, Gd^{3+} 可能置换的 4 个 Zr^{4+} 离子晶位沿 c 轴是磁性等价的. Gd^{3+} 的电子自旋 $S = 7/2$, 外磁场平行于 Z 轴时的 EPR 谱具有分裂最宽的 7 条精细结构线,如图 1 所示.

将外磁场处于垂直 Z 轴的平面(即(001)面)内相对样品旋转,其 EPR 谱随磁场取向角的变化具有四角对称性,在这个平面内谱线分裂宽度呈极大值的角度间隔为 90° (见图 2)。从该极大值的磁场取向可以确定零场分裂张量的另外两个主轴 X 轴和 Y 轴,于是确定了零场分裂张量的主轴坐标系 (X, Y, Z) 。接着测定磁场处在 ZX (或 ZY) 主平面内 EPR 谱随磁场取向角的变化,其精细线的共振磁场随角度的变化示于图 3。采集该图的实验数据,可以计算精细结构参数。

实验中也观察了奇数同位素 ^{155}Gd (核自旋 $I = 3/2$, 自然丰度为 14.73%) 和 ^{157}Gd ($I = 3/2$, 自然丰度为 15.68%) 的超精细分裂,且呈现各向异性。图 4 给出了磁场平行 Z 轴时 $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$ 跃迁线的超精细结构,同时也测出了磁场垂直 Z 轴时的超精细分裂谱,为计算超精细耦合常数提供了实验谱。

三、分析与结果

Gd^{3+} 处在四角对称晶位的精细结构可用如下形式的自旋哈密顿量^[3]来拟合:

$$\mathcal{H} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} (b_4^0 O_4^0 + b_4^2 O_4^2) + \frac{1}{1260} (b_6^0 O_6^0 + b_6^2 O_6^2). \quad (1)$$

方程(1)中 \mathbf{B} 是外磁场,在主轴坐标系 (X, Y, Z) 中, \mathbf{g} 是对角化的,其三个分量 $g_z = g_{||}$, $g_x = g_y = g_{\perp}$, 自旋算符 \mathbf{S} 和自旋算符函数 O_n^m 可按电子自旋 $S = 7/2$ 的离子查表^[3],以便给出自旋哈密顿量的数字矩阵, $g_{||}$, g_{\perp} 和系数 b_n^m 是由实验待定的精细结构参数。

采集图 3 测定的实验数据,使用最小二乘拟合技术和有关的计算机程序^[4],将方程(1)表示的自旋哈密顿矩阵进行严格的数字对角化,获得精细结构参数及其相对符号(见表 1)。

表 1 含 Gd^{3+} 的宝石级钻石的精细结构参数¹⁾($f = 9.7GHz$; $T = 293K$)

$g_{ }$	g_{\perp}	b_2^0	b_4^0	b_4^2	b_6^0	b_6^2
1.9875	1.9854	± 1.0528	± 0.0229	∓ 0.1923	∓ 0.0018	∓ 0.0047
± 0.0011	± 0.0011	± 0.0011	± 0.0005	± 0.0035	± 0.0007	∓ 0.0066

1) b_n^m 的单位是 GHz.

计算中使用的实验数据不是限于几个主轴,而是使用主平面上大量数据用计算机同时进行拟合;也不是使用微扰公式,而是将自旋哈密顿矩阵进行严格的数字对角化。与 Hutton^[5] 的同类研究相比,本文给出的精细结构参数更为精确,计算方法也更为先进和方便。

Gd 有三种同位素。图 4 所示的中心强峰是由核自旋为零的偶数同位素的 $\mp 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ 跃迁产生的,分布在强峰两侧的 8 个弱峰系由 ^{155}Gd 和 ^{157}Gd 产生的超精细分裂,其超精细耦合常数的一级近似值可直接从分裂的磁场宽度获得。下面给出了磁场分

别平行和垂直 Z 轴时的超精细耦合常数 A_{\parallel} 和 A_{\perp} 的值:

同位素	A_{\parallel} (mT)	A_{\perp} (mT)
^{155}Gd	0.464	1.117
^{157}Gd	0.610	1.542

同类研究^[5]没有指出 A 的各向异性,而且给出的 A 值偏低.

- [1] K. Robinson, G. V. Gibbs and P. H. Ribbe, *American Mineralogist*, 56(1971), 782.
- [2] 韩世莹,物理学报,38(1989),317.
- [3] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition ions* Clarendon, Oxford, (1970).
- [4] S. K. Misra, *J. Magn. Reson.*, 23(1976), 403.
- [5] D. R. Hutton and G. J. Troup, *Brit. J. Appl. Phys.*, 15(1964), 405.

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE IN GEM QUALITY ZIRCON

HAN SHI-YING XU YUN-XIA

Centre of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing, 210008

WANG FU-QUAN

(Geological Museum of China, Beijing, 100034

(Received 23 March 1990)

ABSTRACT

The electron paramagnetic resonance spectra of the natural single crystal of the tetragonal structure zircon containing impurity Gd^{3+} have been measured. The fine structure parameters were calculated using a least-squares fitting procedure. The hyperfine structure for odd isotopes ^{155}Gd and ^{157}Gd was clearly resolved, and the values of the hyperfine coupling constant to first order were given.

PACC: 7630K; 7170C; 9160