

ESR 谱仪低温杜瓦瓶的研制及其在 矿物学研究中的应用^{*}

唐荣炳

(中国科学院地球化学研究所 贵阳 550002)

提 要 文章介绍了 ESR 谱仪低温杜瓦瓶的研制原理和方法以及应用它在液氮温度下研究孔雀石中的 Cu^{2+} 和天然刚玉中 Ti^{3+} 存在形式的实验结果。

键 词 ESR 低温杜瓦瓶 矿物学 刚玉 孔雀石

电子自旋共振 (ESR) 技术在矿物学研究领域中, 主要是应用于矿物中的顺磁性离子和电子一空穴心两个方面的研究。对于矿物中的顺磁杂质离子来说, 主要是研究 d 、 f 内电子壳层具有未偶电子的一些离子, 若 d 、 f 内层的电子都成为价电子时, 这些离子都无顺磁性了, 因此 ESR 方法就不能应用。但是, 不是所有具有未偶电子的顺磁离子都能在室温下检测到 ESR 谱线, 如除 Eu^{2+} 和 Gd^{3+} 外的所有稀土离子, 在室温下是检测不到 ESR 谱线的。在过渡族离子中, 室温下也只能检测到 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 V^{5+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 等少数几个, 绝大多数的顺磁离子必须在低温下才能检测, 原因是这些离子在室温时自旋-晶格的弛豫时间过短。ESR 技术捕捉不到它们的共振信号。在生物化学反应过程中出现的短寿命自由基, ESR 技术也无法检测, 为了获得这些离子及自由基的 ESR 谱, 经过人们的实践与探索: ① 采用自旋捕捉的办法, 即是将一种抗磁性的化合物和短寿命的自由基 R 加成反应变成寿命较长的自由基产物, 而不改变其原自由基的性质, 使之能在常温下检测到 ESR 谱线。② 对于在常温下检测不到的顺磁离子, 则将它们置于装有液氮、液氩或液氦的低温杜瓦瓶中, 降低检测时样品的环境温度, 使样品中顺磁离子的自旋-晶格弛豫时

间延长, 让 ESR 技术捕捉到它们的共振信号, 因此低温杜瓦瓶是 ESR 技术扩大应用范围的必备附件, 现将低温杜瓦瓶的研制原理, 方法及在矿物学研究中的一些应用结果简述如下。

1 低温杜瓦瓶的原理及研制方法

ESR 谱仪系高精度的物理分析仪器之一, 其灵敏度高达 2×10^{10} spin/g。 (spin 为未偶电子数)。因此, ESR 谱仪对制作低温杜瓦瓶的材料选择十分严格, 要求在常温及低温的工作情况下无任何 ESR 信号, 否则将干扰样品的检测结果。因此对制作杜瓦瓶的石英材料必须进行逐一的检测, 选择其在常温及低温工作时均无任何 ESR 信号的石英管材料。

根据日产 JES-FEIX 型波谱仪采用 TE_{011} 谐振腔的特点, 其谐振腔放置样品窗口直径只有 1cm, 故插入谐振腔的杜瓦瓶直径必须小于 1cm, 为了让杜瓦瓶能装入较多的液氮 (氩或氦), 我们采取了上大下小的设计 (图 1)。杜瓦瓶的总长为 32cm, 上管为 20.5cm, 下管长为 11.5cm, 上下管的外直径各为 5cm 和 9mm, 内直径各为 4cm 和 6mm, 管壁厚为 1mm, 分内外两层, 两层间距上管为 8mm, 下管为 1mm。样品管则选尽量薄的石英管, 使检测的样品能较多的置于管内。

按其设计的要求, 因系内外两层, 首先按内外两层直径的要求加工模型, 再用经 ESR 检测无信号的石英管加热吹制单层成品各一个, 下管壁厚不能超过 1mm, 之后将两层管套在一起加热吹合

ISSN 1000-4734 1998 年 10 月收稿 1999 年 3 月改回
第一作者简介 唐荣炳 男 1937 年生 研究员 从事矿物谱
学研究

^{*} 中国科学院大型仪器功能开发基金 (批准号: 9715B-099) 资助

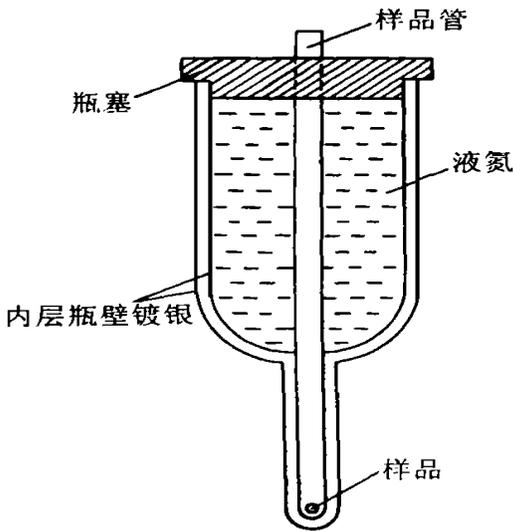
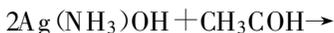


图 1 低温杜瓦瓶

Fig. 1. The lower-temperature Dewar flask.

封口,并在其上管口套叠处留一缺口,以备管壁镀银及抽真空用。因 ESR 谱仪的谐振腔工作时,其温度可达 $40 \sim 50^\circ\text{C}$,这个温度使加进置于谐振腔内杜瓦瓶中的液氮(氢和氦)挥发,同时使得杜瓦瓶外壁结霜,导致谐振腔的 Q 值下降,为了保证样品在低温下检测和谐振腔正常工作,除了源源不断地往杜瓦瓶中加入液氮等外,还需在谐振腔口处不断的通入氮气除霜。为保持杜瓦瓶装入液氮后的低温,延长其检测时间,在杜瓦瓶两层间壁上镀银,并抽真空封口。

杜瓦瓶层间壁上镀银,我们是采用“银镜反应”的方法,即在留缺口的杜瓦瓶两层间注入“洗液”浸泡后,再用蒸馏水洗净,加入适量的 2% 浓度的 AgNO_3 ,放在摇摆器上,边摇动边滴入 25% 的稀氨水,直到最初产生的沉淀恰好溶解为止。这时再加入适量的乙醛,摇匀后,将杜瓦瓶置于 60°C 的水浴锅内温热,不久就会在杜瓦瓶的管壁上附着一层光亮如镜的金属银,其反应如下:



此时将镀银的杜瓦瓶留口处抽真空封口,低温杜瓦瓶就研制完成了。

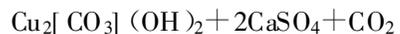
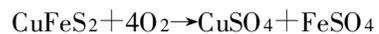
2 应用低温杜瓦瓶检测某些矿物的 ESR 实验结果

ESR 技术应用在矿物学的研究领域中,能测

定类质同象置换的过渡族离子,顺磁离子所在位置的局部对称性,矿物中的化学键性质,矿物杂质离子的有序-无序及矿物的染色机理等。而这些研究工作大都需要在低温下才能进行,国外一般配有变温装置来完成,但我国大多数进口的 ESR 谱仪没有购置这套价格昂贵的变温装置。而我们采用“低温杜瓦瓶”的方法,按谱仪谐振腔的特点进行设计加工,同样能达到在低温下研究观察矿物中某些顺磁杂质离子性质的目的。现将介绍我们根据日产 JES-FE1X 型谱仪的特点,自行设计加工的杜瓦瓶在液氮的温度下检测孔雀石中的 Cu^{2+} 及天然刚玉中 Ti^{3+} 的实验结果。

2.1 孔雀石中 Cu^{2+} 的 ESR 检测

孔雀石是由含铜硫化物氧化后形成的易溶的硫酸铜与碳酸反应或与富含碳酸的水溶液发生作用的产物,其机理如下:



孔雀石 $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$ 由于 KEY 附作用或机械混入的杂质离子有 Ca、Fe、Si、Ti、Na、Ba 及 Mn 等,自然界很少有孔雀石的晶体。文献报导^[1] Cu^{2+} 离子在常温下是能检测到 ESR 谱线的,但孔雀石中的 Cu^{2+} 离子在室温下就观察不到谱线,其原因是孔雀石中的 Cu^{2+} 含量过高, CuO 含量约在 70% 以上,成为了矿物的主元素,不属 ESR 谱仪检测的范围,ESR 检测的范围是微量杂质离子约为 $0.1n \sim 0.0001n\%$ 。为了 ESR 谱仪检测高浓度的离子,必须采取“磁稀释”的方法,将样品粉碎成粉末,加入一些非顺磁性的物质,稀释浓度到 ESR 谱仪可检测的范围,即使 CuO 的含量在 $n\%$ 以下。经磁稀释的孔雀石样品,在室温下能检测到一条由 Cu^{2+} 引起的 ESR 单谱线,如图(2),其 $g = 2.3$,系 Cu^{2+} 的精细结构谱,因 Cu^{2+} ($3d^9$), $S = 1/2$,故只有一条 ESR 谱,线宽约为 0.4T,又将经磁稀释的孔雀石样品,置于装有液氮的杜瓦瓶中进行 ESR 检测,此时得到两组 Cu^{2+} 的超精细结构谱线,如图(3),因其核自旋 $I = 3/2$,故每组谱线为四条,其 g 值分别为 2.5 和 2.1,超精细分裂常数 A 值分别为 0.05 和 0.04T,系铜 Cu^{63} 和 Cu^{65} 的同位素 ESR 谱,这个结果和文献报导的相吻合^[2]。值得一提的是,在进行液氮温度下的 ESR 检测时,要不断地往 ESR 谱仪的

谐振腔中通以氮氧, 避免腔中的杜瓦瓶外壁上结霜, 使得谐振腔的 Q 值下降, 影响样品的 ESR 检测结果, 这一点是很重要的。

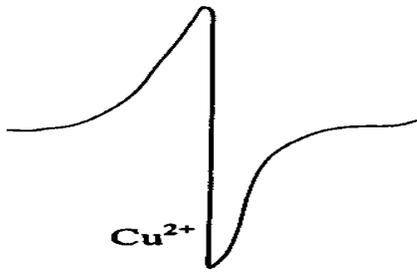


图 2 在室温下经磁稀释孔雀石中 Cu²⁺ 的 ESR 谱线

Fig. 2. ESR spectral line of the Cu²⁺ in malaquita by magnetic deliquation under room temperature.

中的 Al³⁺ 时, 就显顺磁性了, Ti³⁺ 此时是以类质同象置换形式占据刚玉中 Al³⁺ 的位置, 在低温下才能检测出它的 ESR 谱线。

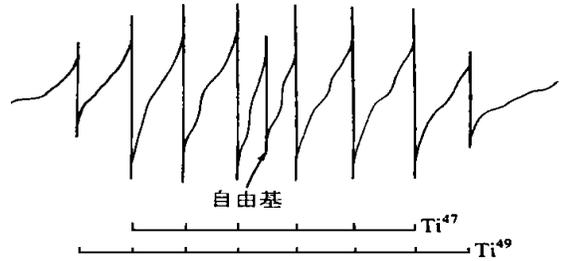


图 4 天然刚玉在液氮温度下的 ESR 谱(TiO=3.2%)

Fig. 4. ESR spectral line of Ti³⁺ in natural corundum under the temperature of liquid nitrogen (TiO=3.2%).

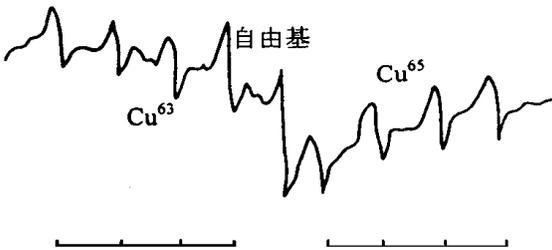


图 3 在液氮温度下经磁稀释孔雀石中 Cu²⁺ 的 ESR 谱线

Fig. 3. ESR spectral line of the Cu²⁺ in malaquita by magnetic deliquation under the temperature of liquid nitrogen.

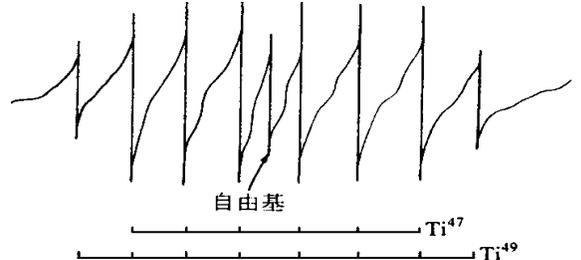


图 5 天然刚玉在液氮温度下的 ESR 谱(TiO=1.4%)

Fig. 5. ESR spectral line of Ti³⁺ in natural corundum under the temperature of liquid nitrogen (TiO=1.4%).

2.2 天然刚玉中 Ti³⁺ 的低温检测

用 ESR 方法研究矿物中 Ti³⁺ 的存在形式, 已有文献报导^[3], 但研究天然刚玉中 Ti³⁺ 的报导却未见到。天然刚玉 α-Al₂O₃ 均含有 Cr³⁺、Ti⁴⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、V⁵⁺ 等微量杂质, 它们常以类质同象置换刚玉中 Al³⁺ 的形式存在于刚玉的晶格中, 导致刚玉单晶体的颜色变化, 形成白、红、棕等宝石矿物。长时期来, 人们对其矿物颜色的变化极为关注, 做了不少的研究工作, 认为刚玉颜色的变化是由刚玉中的杂质离子所引起, 并影响着刚玉理化性能, ESR 方法正是研究这些现象的最佳手段之一, 由于很多“着色”离子, 在室温下检测不到它们的 ESR 谱, 只能在低温下检测, 如刚玉中的钛, 它一般以 Ti⁴⁺ 的形式和刚玉形成包裹体, 此时的 Ti 无顺磁性, 当它以 Ti³⁺ 的形式取代了 α-Al₂O₃

我们选择了两个经化学分析不同钛含量的天然刚玉, 粉碎研磨, 在低温恒重的情况下进行 ESR 检测, 得出 Ti³⁺ 的 ESR 谱, 如(图 4, 5), 均出现八条等距离但不等强度的 ESR 谱线。其 A=0.03T, g=1.98。同时在 g=2.03 处有一条由电子一空穴心引起的尖锐的自由基谱线, 它可能是由于 Ti⁴⁺ 类质同象转换 Al³⁺ 以后多余的电子和样品中存在的有机和无机自由基信号的叠加, 反应机理如下:

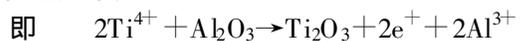


图 4, 5 的 ESR 八线谱是由 Ti⁴⁷ 和 Ti⁴⁹ 的谱线叠加而成, 导致谱线的强弱不一致。因 Ti⁴⁹ 的核自旋 I⁴⁹=7/2, 则出现八条超精细结构谱线, 而 I⁴⁷=5/2, 有六条超精细结构谱线, 使得两组谱线叠加在一起。如果在低温下检测刚玉的单晶样品, 通过旋转晶轴和磁性轴的关系, 就能获得刚玉

中 Ti^{3+} 的超精细结构谱图, 从而计算出该谱线的 g 及 A 值在 X 、 Y 、 Z 方向上的分量^[3]。

要使 ESR 技术在矿物学研究中获得广泛的应用, 还必须具备有晶体双向旋转装置, 它能解决矿物晶体非轴和非立方对称的检测问题, 能观察到在非立方场存在初始分裂时磁场使不同的自旋能级精细结构分裂的谱图^[4]。而低温杜瓦瓶装置, 是为了延长弛豫时间, 便于 ESR 谱仪的检测。而矿物中绝大多数顺磁杂质离子(如稀土族)的弛豫时间都很短, 使 ESR 技术来不及检测到它们的共振信号, 对于化学反应及生化过程中的自由基检测, 现已广泛采用“自旋捕捉”的方法。而对矿物中弛豫时间短的顺磁离子的检测, 既经济又实用的是采用低温杜瓦瓶测量方法, 同样可以获得

较为理想的结果。因此一台 ESR 谱仪, 在配有双向晶体旋转装置和低温杜瓦瓶以后, 就能极大地扩展 ESR 技术在矿物、地质、地球化学研究领域中的应用范围, 深层次地提示一些地球科学中长期争论不休的问题, 如矿物的色心问题, 矿物元素存在形式及变价问题, 类质同象置换的占位问题、矿物晶体的对称性问题等等。这些问题在获得 ESR 谱图后, 应用分子轨道理论, 化学键理论及配位场理论, 均可以得到合理地解释^[5]。我们深信, ESR 谱仪在装有双向晶体旋转装置及低温杜瓦瓶之后, 必将对地球科学的研究作出愈来愈大的贡献。

致谢: 本工作得到上海计量院薛鸣庆高工及中国科学院地球化学研究所李乙雨高工的大力支持, 在此致谢。

参 考 文 献

1. Ма Фунин А.С., “спектры люминесценции и Радиационные центры в минералах” Москва, Недра, 1975.
2. Бершов Л.В., Об изоморфизме титана в природных минералах, Известия АН СССР, сер. геол., 1970, (12), с. 49~54
3. Berchov L.V., Mineeva R.M. and Taraschchan A.N., ESR OF NONSILICATE MINERALS Theor and Exper. Chem. USSR, 1970, (6): 323
4. 唐荣炳, 蔡秀成. 双向晶体旋转仪的研制及其在矿物学研究中的应用. 矿物学报, 1996, 16(2): 231~235.
5. 唐荣炳, 温桂兰. 萤石颜色与自由基关系的电子自旋共振(ESR)研究. 矿物岩石地球化学通报, 1996, 15(4): 249~251

DEVELOPMENT OF THE LOWER-TEMPERATURE DEWAR FLASK IN ESR AND ITS APPLICATION IN MINERALOGY

Tang Rongbing

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: To make it extensively applied in mineralogy, ESR must have auxiliary appurtenances including crustal bidirectional spinning instrument and lower-temperature instrument, so that we can study isomorphous replacement in minerals, local symmetry of crystal, nature of chemical bonds, order-disorder, staining mechanism and gemology. This paper introduces the development of the lower-temperature Dewar flask and presents the ESR results of Cu^{2+} in malaquita and Ti^{3+} in natural corundum under the temperature of liquid nitrogen. To the Cu^{2+} in malaquita by magnetic deliquation, there is only one ESR spectral line under room temperature, but four ESR spectral lines in two groups which are 2.0 and 2.2 in g under the temperature of liquid nitrogen. To the Ti^{3+} in corundum, there is no ESR spectral line, but there are two groups of ESR spectral lines under the temperature of liquid nitrogen, one group consists of eight spectral lines due to Ti^{49} and the other, six spectral lines due to Ti^{47} , which is 1.95 in g and A is 30 gauss. The above shows that, to some admixed ions, the ESR spectral lines related with fine, super-fine and over-super-fine textures can be tested only under the temperature of liquid nitrogen.

Key words: ESR; lower-temperature Dewar flask; malaquita corundum