地 质 学 报
1979 年 ACTA GEOLOGICA SINICA 第 4 期

含铬镁铝榴石的晶体场光谱和红外光谱

李 哲 应育浦
（中国科学院地质研究所）

一、引 言

矿物的晶体场光谱（也称光学吸收光谱）、红外光谱以及穆斯堡尔谱的研究，在理论上和实际上都具有重要意义。矿物的晶体场光谱，可以给出过渡族离子的晶体场分裂和晶体场稳定能，从而研究位置分布及阳离子有序—无序状态和解释热力学性质；根据过渡族金属离子的晶体场稳定能，可以对过渡金属离子在地壳中的分布做出合理的解释。矿物的红外光谱，不仅是鉴定矿物的有效方法之一，而且通过研究矿物中离子团的振动，可以对其精细结构做深入的了解。

为了将固体光谱学的理论和方法应用到生产实践，我们曾结合金刚石伴生矿物镁铝榴石的研究，对产自不同金伯利岩岩体的矿物进行了穆斯堡尔效应的测定[1]，试图发现其标型特征。本文选择了三个不同地点的金伯利岩中的镁铝榴石，进行晶体场光谱和红外光谱的测定，给出镁铝榴石中 Cr^{3+} 离子的晶体场分裂和晶体场稳定能；此外，本文还使用位置群（site group）和商群（factor group）分析方法，对镁铝榴石红外光谱进行了初步的解释。

二、实 验 方 法

所测定的三个镁铝榴石的化学成分、X-射线测量数据及穆斯堡尔参数可参考文献[1]中的描述，为了查阅方便，样品编号与文献[1]相同。

测量固体晶体场光谱所涉及的主要问题是样品对光的散射作用，为了避免光散射，使用高度抛光晶体，抛光后样品的大小约 1.5 × 1.5 平方毫米，厚度为 0.3—0.5 毫米。使用 UV-50 型分光光度计测量晶体场光谱。

采用通常测量固体粉末红外光谱所使用的方法，即用近 1 毫克的粉末样品和适量溴化钾压制成圆片，测定了镁铝榴石的红外光谱。实验中使用 Perkin-Elmer 577 型红外分光光度计进行了测定。

三、结 果 和 讨 论

图 1 和图 2 分别是三个镁铝榴石的晶体场光谱和红外光谱。表 2 和表 6 分别列出镁铝榴石中 Cr^{3+} 离子的晶体场分裂参数和红外光谱吸收带的指定。

(1) 晶体场光谱及晶体场分裂参数

根据X射线结构分析，石榴石的空间群是 $Ia3d(O_h^{10})$，它的一般化学式是 $X_3Y_2Z_3O_{12}$，

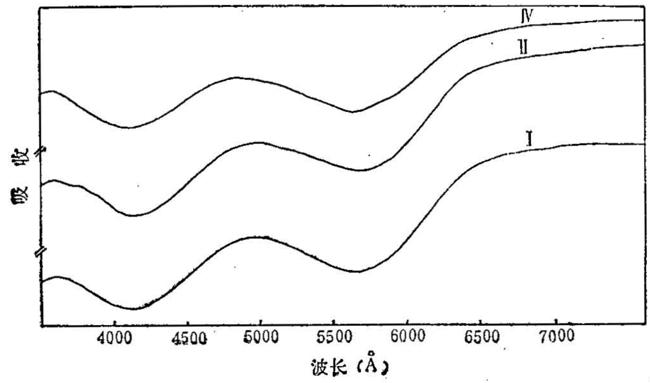

图 1　镁铝榴石中 Cr^{3+} 离子的晶体场光谱

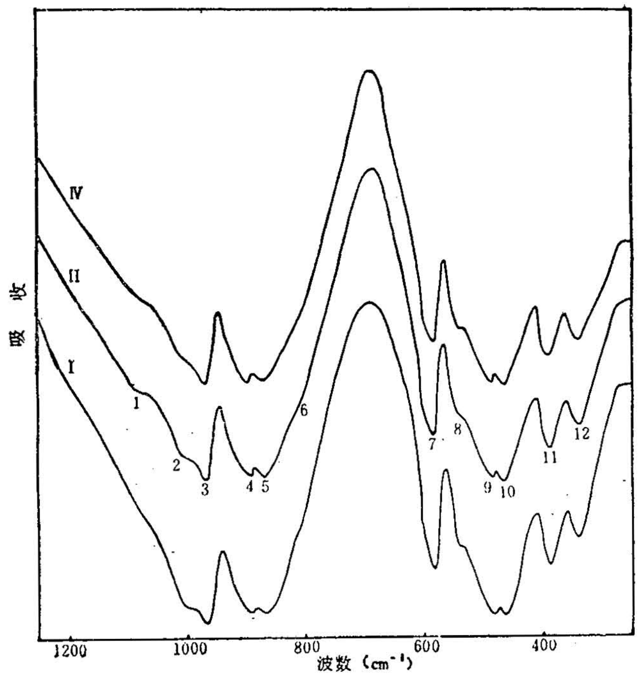

图 2　镁铝榴石的红外光谱

表 1　镁铝榴石中各种离子的位置对称性

离　子	位置对称	
	Wyckoff 符号	Schonflies 符号
Y	a	$C_{3i}=S_6$
X	c	D_2
Z	d	S_4
O	h	C_1

进入 X 位置的阳离子有 Ca^{2+}、Fe^{2+}、Mg^{2+}、Mn^{2+} 等，进入 Y 位置的是 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+} 等，进入 Z 位置的是 Si，有时有少量的 Al^{3+} 和 Fe^{3+}。 各种离子在点阵中所占位置如表 1 所示。由表中可以看出，Cr^{3+} 离子处在具有 S_6 对称性的八面体位置上。

自由离子的哈密顿量可以写成:

$$H = -\Sigma \frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} - \Sigma \frac{Ze^2}{r_i} + H_{ee} + H_{LS}$$

其中，第一项为电子的动能；第二项为电子和核之间的库仑相互作用所决定的位能；$H_{ee} = \Sigma \frac{e^2}{r_{ij}}$ 为电子之间库仑相互作用，H_{LS} 为电子—轨道相互作用。在晶体中，过渡族离子的哈密顿量为:

$$H = -\Sigma \frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} - \Sigma \frac{Ze^2}{r_i} + H_{ee} + H_{cr} + H_{LS}$$

这里，H_{cr} 是晶体场项。在第一过渡元素的情况下，晶体场小于电子之间库仑相互作用，因此，晶体场作用在自由原子的项上，形成晶体场态。自由 Cr^{3+} 离子具有 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ 的电子组态，它的光谱态包括 ^4F、^4P、^2H、^2G、^2F、^2D（两次）。在含铬的镁铝榴石中，Cr^{3+} 离子处在八面体中，在晶体场作用下，自由 Cr^{3+} 离子的项进一步分裂，形成一系列可以使用群论符号标志的能级。图 3 为八面体晶体场中 Cr^{3+} 离子能级图。这些能级的分裂，依赖于配位场的类型，一般落在 14000—21000 厘米$^{-1}$的范围内，相当于可见光的范围。根据晶体场光谱的测量，可以决定在立方晶体场中晶体场分裂参数 D_q（它和在另外一些情况下使用的晶体场分裂参数 Δ 之间的关系为 $\Delta = 10D_q$）和反应电子之间相互作用的 Racah 参数 B。图中的跃迁分别相应于 $^4A_{2g} \to {}^4T_{2g}$ 和 $^4A_{2g} \to {}^4T_{1g}$ 跃迁。$D_q = \frac{1}{10}\nu_1$ 给出晶体场分裂参数，Racah 参数由下式给出[2,3]:

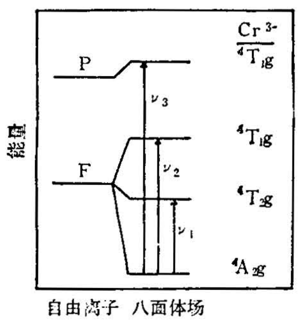

图 3 八面体场中 Cr^{3+} 离子的能级图

$$B = \frac{(2\nu_1 - \nu_2)(\nu_2 - \nu_1)}{3(9\nu_1 - 5\nu_2)}$$

本文对这些参数的测定和计算结果列在表 2 中，本文所得结果与其它一些作者所得结果一致[4,5]。

表 2 镁铝榴石中 Cr^{3+} 离子晶体场分裂参数

样 品 号	ν_1 (厘米$^{-1}$)	ν_2 (厘米$^{-1}$)	D_q (厘米$^{-1}$)	B (厘米$^{-1}$)	晶体场稳定能 (千卡)
1	17660	23980	1766	612	60.6
2	17690	24090	1769	607	60.7
4	17690	24090	1769	607	60.7

(2) 红外光谱的位置群分析

矿物的红外光谱普遍使用位置群和商群分析来决定其振动类型、数目和选择定则。位

置群和商群分析建立在X射线结构分析所得到的晶体结构基础上。晶体空间点阵的对称性使用 230 种空间群来描写，空间群由通常的点对称元素加上平移、螺旋轴和滑移面所组成。单位晶胞中每一个原子占据在一个特定位置上，因为有一个或多个对称元素通过每一个位置，所以位置对称性就使用由这些对称元素所组成的位置群来描写。位置群总是包括在 32 个点群之中，并且一定是空间群的子群。确定分子或离子在晶体中的位置对称性，是位置群分析的首要条件。表 1 已经给出镁铝榴石中各种离子的位置对称性。对于一个离子团来说，它的位置对称性就是它的重心的对称性，因此，石榴石中的 SiO_4 四面体，其位置对称性就是 Si 离子的位置对称性 S_4，它是孤立四面体 SiO_4 对称点群 T_d 和空间群 O_h^{10} 的子群。

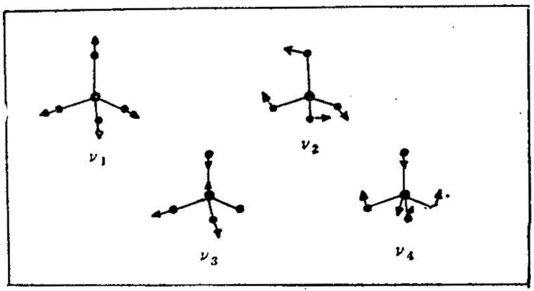

图 4　SiO_4 四面体内部振动方式

位置群分析的主要假设是忽略晶体中分子之间的振动偶合，而只考虑当分子进入晶体中时，由于其位置对称性降低而引起的谱带分裂、振动类型和选择定则的改变。为此，必须先考虑孤立分子的振动，然后再使分子点群下的和位置群下的振动类型相关，进行位置群分析，由此得到位置群下的振动类型、数目和选择定则。位置群分析对孤立分子内部振动方式的主要影响在于分裂了它的简并状态的振动。由于对多原子分子的内部振动已进行了充分的研究，以及各种群的表示如何分解成它的子群的表示普遍以相关表的形式给出[6]，因此，就能比较容易地进行位置群分析。

对点群为 T_d 的孤立 SiO_4 四面体型分子说来，根据分子振动谱的研究，已知它有三种类型的内部振动：$A_1(\nu_1)$，$E(\nu_2)$ 和 $2F_2(\nu_3, \nu_4)$，它的振动方式如图 4 所示。在镁铝榴石晶体中，Si 的位置对称性降至 S_4，因此，孤立的分子振动谱带将分裂。表 3 为点群 T_d 和位置群的相关表。由此看出，晶体中 SiO_4 四面体的振动，部分地消除了对称为 T_d 的孤立 SiO_4 四面体振动的简并状态。具有平移的振动方式是红外活性的，根据 S_4 的特征标表可得到，B 和 E 振动类型是红外活性的，因此，根据位置群分析，只有五个红外活性的振动。

表 3　点群 T_d 对位置群 S_4 的相关

方　式	分子对称性 T_d	位置对称 S_4
ν_1	A_1	A
ν_2	E	A + B
ν_3, ν_4	F_2	B + E

对孤立 SiO_4 四面体，Saksena[7] 假设键力只存在于 Si—O 之间，计算了各种类型的理论频率，结果是：$\nu_1 = 729$ 厘米$^{-1}$，$\nu_2 = 473$ 厘米$^{-1}$，$\nu_3 = 1031$ 厘米$^{-1}$，$\nu_4 = 493$ 厘米$^{-1}$。把这些理论计算的结果和观测到的频带相比较，可以认为，谱带 3—5 是由三度简并的 ν_3 分裂后形成的，谱带 7、9 和 10 是由三度简并的 ν_4 分裂形成的。由于位置群分析没有考虑分子之间的振动偶合，因此，F_2 类型的振动没有完全消除其简并状态，而只是部分地消除简并，这是和观测结果不完全一致的。

(3) 红外光谱的商群分析

位置群分析适用于分子晶体，通常不适用于描写离子晶体的红外光谱，因为它要求分子之间相互作用弱，而这种条件在离子晶体中往往得不到满足，因此，红外光谱中出现的谱线往往比预测的要多。为此，商群分析考虑振动之间的偶合，用此代替位置群分析中认为分子之间相互作用弱的假设。

在空间群的对称操作中，晶格平移把一个给定的原子变换到另一个单位晶胞中相同的位置上，由于光学上活性的振动不受它的影响，所以在商群分析中将不涉及它。除平移以外的其余对称操作构成空间群的商群，它把一个原子变换到另外一个位置，但在平移上是不等效的。由于每一个商群总是和 32 个点群之一同构，所以，实际上，相应的点群特征标表可以供商群分析之用。

本文使用相关方法进行商群分析。对空间群为 O_h^{10} 的镁铝榴石说来，布拉维单胞中的分子数 $Z^B=4$，和商群 O_h^{10} 同构的点群为 O_h。如前所述，具有 T_d 对称性的 SiO_4 四面体，有三种不同类型的内部振动：$A_1(\nu_1)$，$E(\nu_2)$，$2F_2(\nu_3,\nu_4)$，因此，把点群 T_d 下的内部振动和 SiO_4 四面体在镁铝榴石晶体中的位置群 S_4 下的振动类型相关，然后再把位置群 S_4 下的振动类型和商群 O_h 下的振动类型相关，这样就得到了在镁铝榴石晶体中 SiO_4 四面体内部振动类型。表 4 给出了结果。

表 4　镁铝榴石中 SiO_4 四面体的内部振动类型

分子对称性 T_d		相关 $\longrightarrow$ 位置对称 S_4	相关 $\longrightarrow$	商群 O_h	振动数目 a	
$12\nu_1$	A_1	A	A	A_{1g}	2	ν_1; ν_2
			B	A_{2g}	3	ν_2; ν_3; ν_4
			A; B	E_g	5	ν_1; $2\nu_2$; ν_3; ν_4
			A; E	F_{1g}	6	ν_1; ν_2; $2\nu_3$; $2\nu_4$
$12\nu_2$	E	B	B; E	F_{2g}	7	ν_2; $3\nu_3$; $3\nu_4$
			B	A_{1u}	3	ν_2; ν_3; ν_4
			A	A_{2u}	2	ν_1; ν_2
			A; B	E_u	5	ν_1; $2\nu_2$; ν_3; ν_4
$12\nu_3$, $12\nu_4$	F_2	E	B; E	F_{1u}	7	ν_2; $3\nu_3$; $3\nu_4$
			A; E	F_{2u}	6	ν_1; ν_2; $2\nu_3$; $2\nu_4$

使用类似的方法，即把 SiO_4 四面体位置群 S_4 下的平移、转动与商群 O_h 相关，就可得到镁铝榴石中 SiO_4 四面体的平移和转动类型。表 5 第 3、4 列为其结果。

在布拉维单胞中，除了存在十二个 SiO_4 四面体之外，还在 S_6 和 D_2 位置上分别存在 8 个 Y 原子和 12 个 X 原子。商群分析认为所观察到的谱带是布拉维单胞中所有原子运动的结果，因此还必须考虑它们对整个晶体振动的贡献。把位置群 S_6 和 D_2 的振动类型分别与商群 O_h 相关，就可得到布拉维单胞中 Y 原子和 X 原子的振动类型。表 5 第 5、6 列为其结果。

把上述所得结果相加，再减去声学振动类型 F_{1u}，就得到晶体的所有振动类型。根据选择定则，只有包括平移的对称类型才是红外活性的，所以，商群分析预测有 17 个 F_{1u} 的

表 5　镁铝榴石振动谱的商群分析结果

O_h	(SiO_4) 四面体			S_6	D_2	$N_总$
	内　部	平　移	转　动			
A_{1g}	2	0	1	0	0	3
A_{2g}	3	1	0	0	1	5
E_g	5	1	1	0	1	8
F_{1g}	6	2	3	0	3	14
F_{2g}	7	3	2	0	2	14
A_{1u}	3	1	0	1	0	5
A_{2u}	2	0	1	1	1	5
E_u	5	1	1	2	1	10
F_{1u}	7	3	2	3	3	18
F_{2u}	6	2	3	3	2	16

表 6　镁铝榴石红外光谱谱带位置、强度及指定

编　　号	测得的波数(厘米$^{-1}$)	强　　度
1	1080	很弱
2	1000	弱
3	968	很强　ν_3
4	895	很强　ν_3
5	865	很强　ν_3
6	810	很弱
7	580	很强　ν_4
8	535	弱
9	485	很强　ν_4
10	462	很强　ν_4
11	380	很强
12	335	强

活性振动。一些作者[8,9]在 1700—60 厘米$^{-1}$区域内测定其红外光谱，所得结果与理论符合较好。本文由于波长范围的限制，只观测到其中的部分谱带。

由商群分析不难看出，存在七个红外活性的 (SiO_4) 四面体内部振动：$\nu_2(F_{1u})$，$3\nu_3(F_{1u})$，$3\nu_4(F_{1u})$。根据对孤立 (SiO_4) 四面体内部振动频率的计算，可以认为谱带 3—5 是由三重简并的四面体反对称伸缩振动 ν_3 分裂形成的，谱带 7，9 和 10 是由三重简并的四面体反对称弯曲振动 ν_4 分裂形成的。表 6 列出了红外光谱谱带的波数、强度和指定。

由上面分析不难看出，商群分析给出七个红外活性的 (SiO_4) 四面体内部振动，与实验观测结果符合较好，而位置群分析只给出五个红外活性的 (SiO_4) 四面体内部振动，比红外光谱中实际出现的少，这说明，对镁铝榴石来说，商群分析比位置群分析更符合实际情况。

本文镁铝榴石的红外光谱是李幼琴同志测定的，在工作上给予很大支持，作者深表谢意。

参 考 文 献

[1] 中国科学院矿物物理组等，1977，几个镁铝榴石穆斯堡尔效应的研究。地质科学，第1期，93—103页。

[2] Poole, C. P., 1964, The optical spectra and color of chromium containing. J. Phys. Chem. Solids, 25, pp. 1169—1182.

[3] White, W. B. et al, 1971, Optical spectra of chromium, nickel and cobalt-containing pyroxenes. Amer. Mineral., 56, pp. 72—89.

[4] Manning, P. G., 1969, Optical absorption studies of grossular, andradite and uvarovite. Canad. Mineral., 9, pp. 723—729.

[5] Moore, R. K., 1972, Optical absorption spectra of Fe^{3+} in octahedral and tetrahedral sites in natural garnets. Ganad. Mineral., 11, pp. 826—839.

[6] Edwardg, B. J., 1976, Infrared and Raman spectroscopy. Part A., New York.

[7] Duke, D. A., 1964, Infrared investigation of the olivine group minerals. Amer. Mineral., 49, pp. 1388—1406.

[8] Keiichi Omori., 1971, Analysis of the infrared absorption spectrum of almandine-pyrope garnet from Nijosan, Osaka prefecture, Japan. Amer. Mineral., 56, pp. 841—849.

[9] Moore, R. K. et al., 1971, Vibrational spectra of the common silicates: I. The garnets. Amer. Mineral., 56, pp. 54—71.

CRYSTAL FIELD SPECTRA AND INFRARED SPECTRA OF CHROMIUM-CONTAINING PYROPES

Li Zhe Ying Yupu

Abstract

In the present paper crystal field spectra and infrared spectra are given for the chromium-containing pyropes. This mineral has a space group Ia3d (O_h^{10}) with Cr^{3+} ions on the octahedral site. The two strong absorption bands as observed in crystal field spectra are characteristic of Cr^{3+} in 6-fold coordination, and they are attributed to the spin-allowed transition in Cr^{3+}, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ and ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$. Crystal field splitting paramater is given by $D_q = \frac{1}{10}\nu_1$. Crystal field stabilization energy of Cr^{3+} ions in pyropes has been calculated.

The infrared spectra of three pyropes are simillar. Site group and factor group methods have been used for analyzing infrared spectra. Five infrared active internal vibrations for SiO_4 tetrahedron were predicted by site group analysis. Seventeen infrared active vibrations were predicted by factor analysis, but only a part of the seventeen bands was observed in 1400—200 cm^{-1} range. The internal model distribution in SiO_4 tetrahedron is given by factor group analysis.