

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 41 (1968)

Heft: 3

Artikel: Magnetische Kernresonanz von ^{27}Al im Anorthit, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Autor: Brinkmann, D. / Stähli, J.L.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113889>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 01.04.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Magnetische Kernresonanz von ^{27}Al im Anorthit, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

von **D. Brinkmann** und **J. L. Stähli**

Physikinstitut der Universität Zürich

(23. X. 67)

Abstract. The nuclear magnetic resonance spectrum of ^{27}Al in anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) has been investigated at room temperature. Aluminium occupies eight inequivalent sites. The Al-Si distribution is ordered. The quadrupole coupling constants, the asymmetry parameters, and the orientations of the principal axes of the eight electric field gradient tensors have been determined.

1. Einleitung

Wir berichten hier über die Fortsetzung der Kernresonanzuntersuchungen an Feldspäten, die vor einigen Jahren begonnen wurden [1, 2, 3]. Jene Arbeiten ergaben unter anderem, dass die triklinen Feldspäte Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) und Mikroklin (KAlSi_3O_8) eine geordnete Aluminium-Verteilung aufweisen, während dies für die monoklinen Modifikationen Sanidin (KAlSi_3O_8) und Analbit, die Hochtemperaturform von Albit, nicht der Fall ist. Durch wochenlanges Erhitzen bei etwa 1050°C konnte jedoch auch im Albit und Mikroklin eine Al-Unordnung bewirkt werden. In der vorliegenden Arbeit soll über die Al-Ordnung und die Bestimmung der elektrischen Feldgradienten am Ort der Al-Atome im Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) berichtet werden.

2. Theorie der Messungen

In Einkristallen werden gewöhnlich die Kernresonanzlinien infolge einer Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes mit dem inhomogenen elektrischen Kristallfeld aufgespalten. Da der Aluminium-Kern einen Spin $5/2$ besitzt, liefert jedes Al-Atom 5 Resonanzlinien, ein Zentralsignal H_c , ein Paar innere Satelliten H' und H'' und ein Paar äussere Satelliten, wobei die Positionen H_c , H' und H'' in Gauss gemessen werden. Wird der Kristall um eine senkrecht zum äusseren Magnetfeld stehende Achse gedreht, so zeigen die Resonanzlinien folgende Abhängigkeit vom Drehwinkel (Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung) [4, 5]:

$$H_c - H_0 = n + p \cos 2\theta + r \sin 2\theta + u \cos 4\theta + v \sin 4\theta$$

$$\Delta H \equiv H' - H'' = a + b \cos 2\theta + c \sin 2\theta,$$

wobei H_0 die Resonanzlinie darstellt, die man bei fehlender Quadrupolwechselwirkung erhalten würde, und die Konstanten a , b , c , n , p , r , u und v von den Komponenten des Feldgradiententensors abhängen. Wählt man als Rotationsachsen ein kartesisches XYZ-System, das fest mit dem Kristall verbunden ist, so liefert jede einzelne Rotation ein System von Konstanten a , b , c , n , p , r , u , v . Die Tensorkomponenten des

elektrischen Feldgradienten am Kernort können dann im XYZ -System berechnet werden, wenn entweder für *drei* orthogonale Drehachsen die jeweiligen Konstanten a, b, c oder für *zwei* Drehachsen die Konstanten n, p, r, u, v gegeben sind. Die Diagonalisierung dieses Tensors ergibt die Quadrupolkopplungskonstante eQV_{zz}/h , den Asymmetrieparameter $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ und die Richtungskosinus der Tensorhauptachsen x, y, z bezüglich XYZ . V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} sind die Tensorkomponenten im Hauptachsensystem, eQ ist das elektrische Kern-Quadrupolmoment.

3. Kristalldaten und Messungen

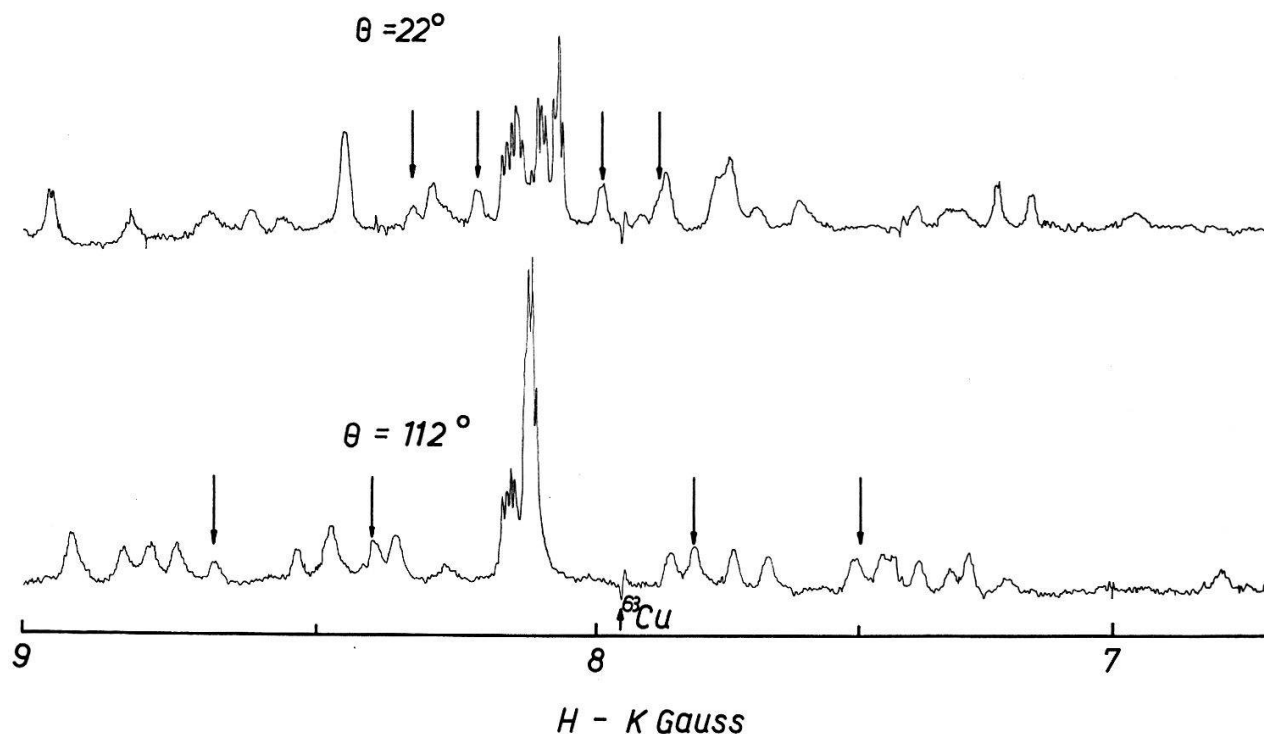
Zusammen mit Albit und Mikroklin gehört Anorthit der triklinen Serie der Feldspäte an. Die Raumgruppe ist $P\bar{1}$. Die Einheitszelle ist primitiv mit den Zelldimensionen [6]

$$a = 8,1768, \quad b = 12,8768, \quad c = 14,1690 \text{ \AA};$$

$$\alpha = 93^\circ 10', \quad \beta = 115^\circ 51', \quad \gamma = 91^\circ 13'.$$

Die Einheitszelle besteht aus vier Unterzellen mit jeweils gleichem Volumen. Jede Unterzelle enthält zwei Formeleinheiten CaG_4O_8 , wo G entweder für Si oder Al steht. Von den insgesamt 8 Formeleinheiten pro Einheitszelle sind jeweils 2 durch ein Symmetriezentrum verbunden.

Υ - Rotation: $H \parallel (1\bar{0}1)$



Figur 1

Kernresonanzspektren von ^{27}Al im Anorthit für zwei verschiedene Winkeleinstellungen θ . Variiert wird das äussere Magnetfeld H . Die senkrechten Pfeile weisen auf zusammengehörende Satellitenpaare für die beiden Winkeleinstellungen.

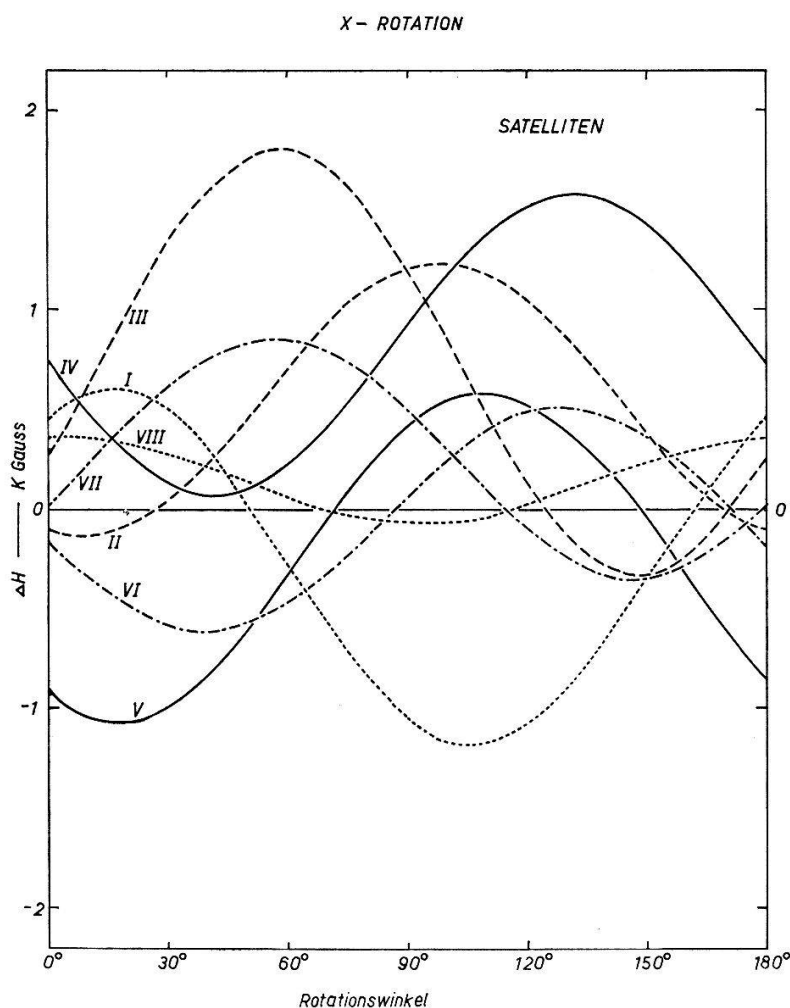
Der für die Messungen benutzte Anorthit ist ein aus Tirol stammender, leicht braun gefärbter Einkristall mit kleinen Einschlüssen (etwa 5%) von hauptsächlich Na-Feldspat. Der Kristall hat etwa die Form eines Parallelepipedes mit $12 \times 9 \times 9$ mm Kantenlängen.

Die Y- und Z-Drehachsen wurden senkrecht zu natürlichen Flächen, $(\bar{1}01)$ bzw. (010) , die X-Achse senkrecht zu einer angeschliffenen Fläche gewählt. Dadurch und durch das Aufkleben des Kristalles auf einen drehbaren Stab war bedingt, dass die drei Drehachsen nicht ganz orthogonal untereinander waren und Abweichungen bis zu 2° vom rechten Winkel zeigten.

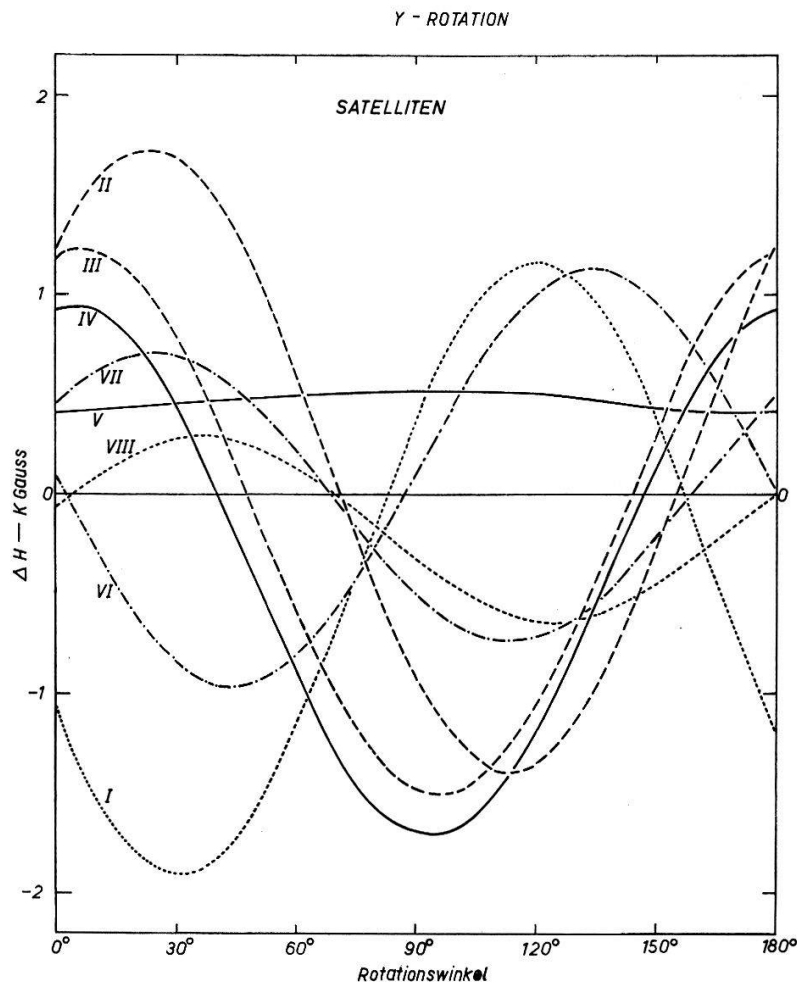
Die Messungen wurden mit einem Spektrometer vom Blochschen Typus ausgeführt, wobei differenzierte Dispersionssignale aufgenommen wurden, die jedoch wegen langer Relaxationszeiten verzerrt waren. Das Hochfrequenzfeld wurde auf 9 MHz konstant gehalten. Um das gesamte Spektrum zu registrieren, wurde das äussere Magnetfeld zwischen etwa 9 und 7 kGauss variiert. Für jede Drehachse wurde das ^{27}Al -Spektrum in 3° -Intervallen von 0° bis 180° aufgenommen. Eine typische Aufnahme zeigt Figur 1.

4. Ergebnisse

Wie schon früher [7] kurz berichtet, wurden 8 verschiedene Aufspaltungen, d.h. 8 Ensembles von je 5 zusammengehörenden Linien gefunden. Die Zentralsignale



Figur 2a



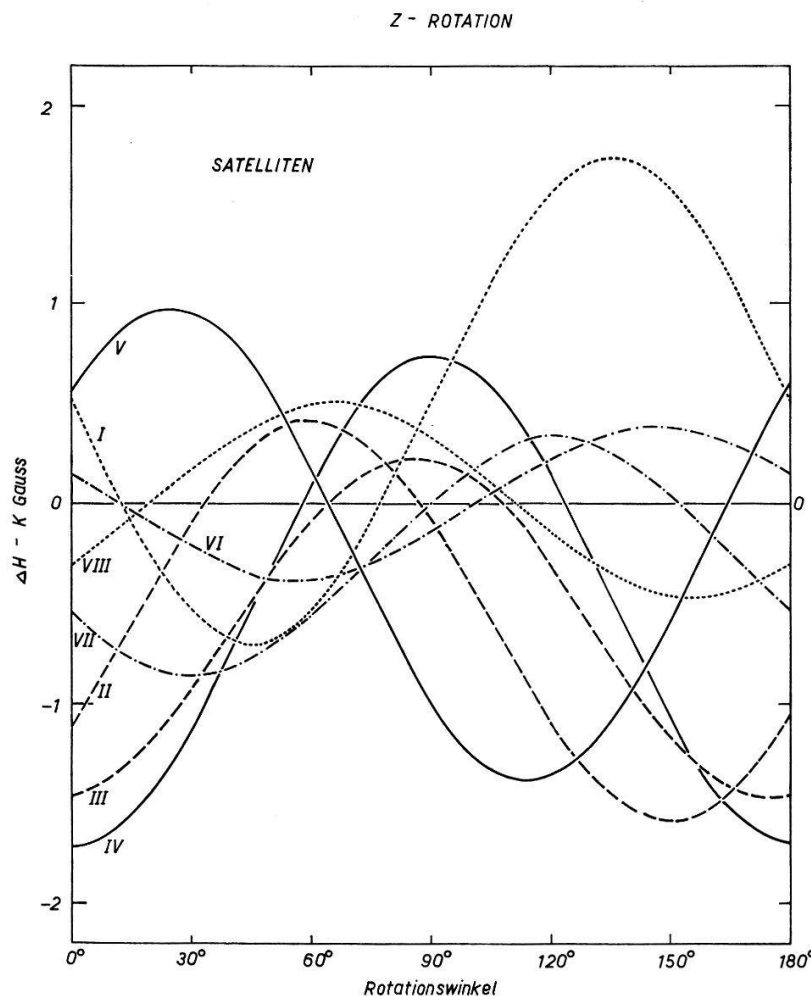
Figur 2b

wurden in gesonderten Aufnahmen mit grösserer Auflösung nochmals untersucht. Die Figuren 2a bis 2c zeigen die Differenzen $H' - H''$ der inneren Satelliten der 8 Aufspaltungen für 3 Drehungen, die Figuren 3a und 3b geben die Positionen der 8 Zentralsignale für 2 Drehungen wieder.

Tabelle 1

Quadrupolkopplungskonstante und Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradiententensors am Ort der acht ^{27}Al -Kerne im Anorthit

	Quadrupol-Kopplungskonstante $C = e Q V_{zz} / h$ in MHz	Asymmetrieparameter $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$
I	$8,42 \pm 0,15$	$0,66 \pm 0,01$
II	$7,25 \pm 0,21$	$0,76 \pm 0,02$
III	$6,81 \pm 0,04$	$0,65 \pm 0,02$
IV	$6,30 \pm 0,11$	$0,88 \pm 0,02$
V	$5,44 \pm 0,08$	$0,42 \pm 0,02$
VI	$4,90 \pm 0,05$	$0,75 \pm 0,05$
VII	$4,32 \pm 0,07$	$0,53 \pm 0,03$
VIII	$2,66 \pm 0,12$	$0,66 \pm 0,06$



Winkelabhängigkeit des Feldunterschiedes ΔH zwischen den inneren Satelliten der acht ^{27}Al -Signale im Anorthit

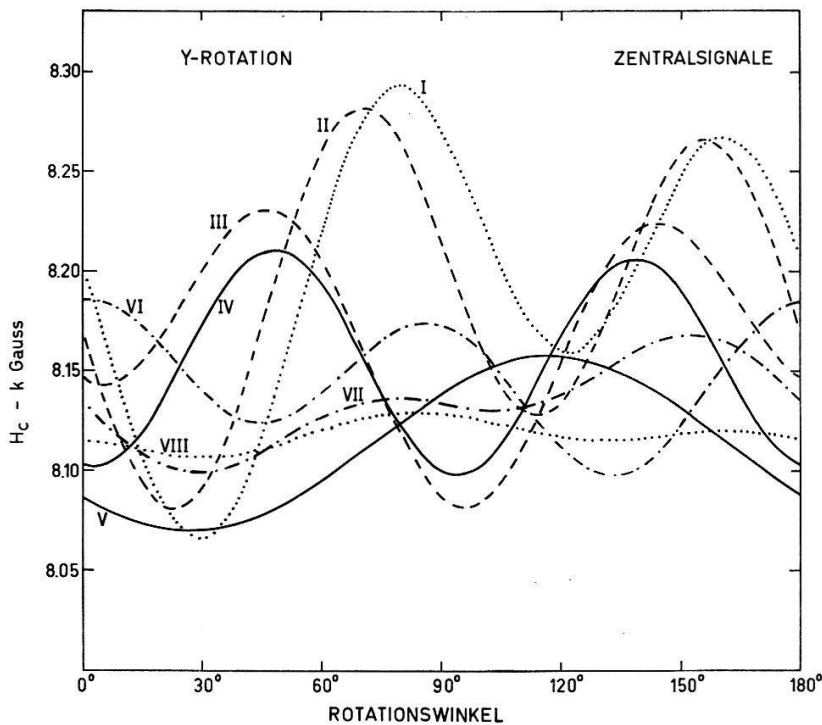
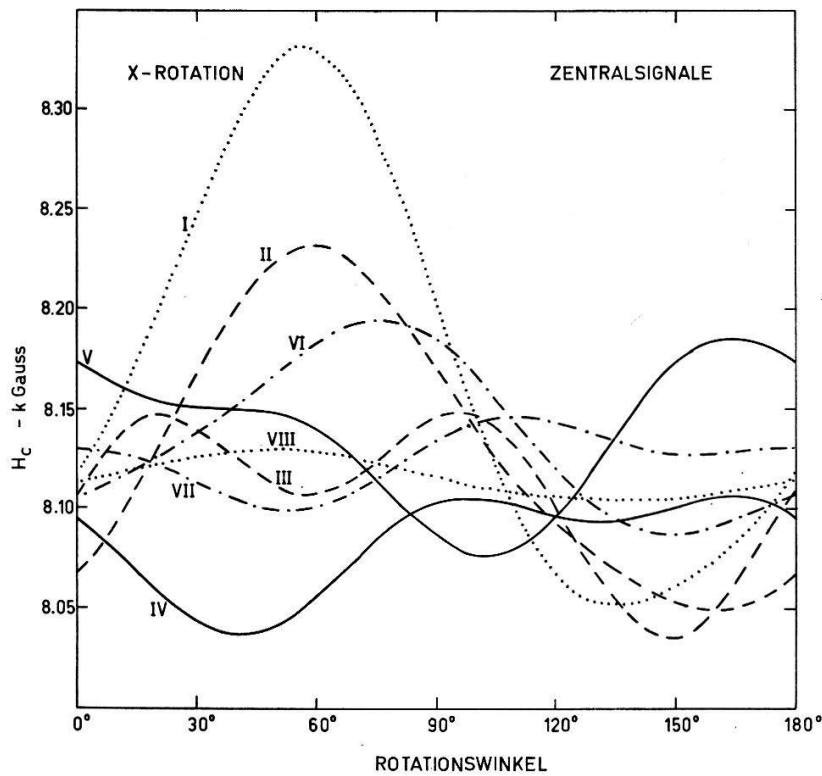
a) für die X-Rotation b) für die Y-Rotation c) für die Z-Rotation.

Sowohl aus den Satelliten als auch aus den Zentralsignalen wurden unabhängig voneinander die Quadrupolkopplungskonstante C und der Asymmetrieparameter η für die 8 Aufspaltungen berechnet. Dabei erhält man von den Zentralsignalen für jede einzelne Drehung ein Wertepaar C und η . Von diesen auf zwei unabhängigen Wegen erhaltenen Daten wurden die Mittelwerte gebildet, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Die Numerierung erfolgte nach der Grösse der Kopplungskonstante.

Die Fehler, welche maximale Abweichungen der Einzelwerte darstellen, sind in der Hauptsache dadurch bedingt, dass die Drehachsen sowohl untereinander als auch gegenüber der Richtung des äusseren Feldes nicht streng orthogonal sind. Tabelle 2 gibt die Richtungskosinus der Hauptachsen x, y, z bezüglich des kristallfesten XYZ -Systems, berechnet mittels der Satelliten. Zur Veranschaulichung stellt Figur 4 die stereographische Projektion der Richtungen der z -Hauptachsen dar.

5. Diskussion

Da 8 Ensembles von je 5 Linien gefunden wurden, enthält die Anorthit-Einheitszelle 8 Al-Punktlagen, die sich in ihrer elektrischen Umgebung unterscheiden. Aus



Figur 3

Winkelabhängigkeit der Positionen H_c der acht ^{27}Al -Zentralsignale im Anorthit

a) für die X-Rotation b) für die Y-Rotation.

Bei fehlender Quadrupolwechselwirkung würde das ^{27}Al -Signal bei 8,11 kG erscheinen.

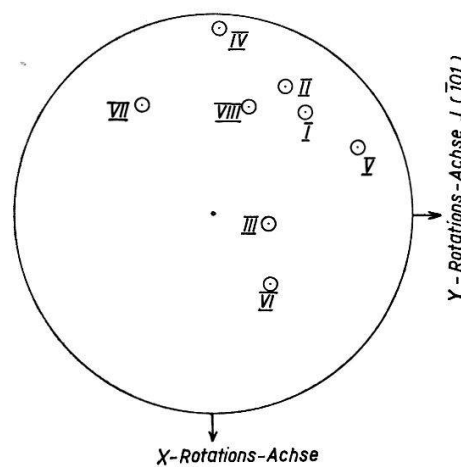
Tabelle 2

Richtungskosinus der Hauptachsen x , y , z des elektrischen Feldgradiententensors am Ort der acht ^{27}Al -Kerne im Anorthit bezüglich des kristallfesten XYZ -Systems

	Hauptachsen	Kristallfestes System				Hauptachsen	Kristallfestes System		
		X	Y	Z			X	Y	Z
I	x	0,4966	0,7752	-0,3903	V	x	0,4380	-0,0236	0,8987
	y	0,5226	0,0920	0,8476		y	0,8011	0,4639	-0,3783
	z	-0,6930	0,6249	0,3594		z	-0,4080	0,8856	0,2221
II	x	0,3982	0,8806	-0,2568	VI	x	-0,4140	0,8697	-0,2688
	y	0,3985	0,0861	0,9131		y	0,6955	0,1117	-0,7098
	z	0,8262	-0,4660	-0,3166		z	0,5873	0,4808	0,6511
III	x	-0,0270	0,8580	-0,5130	VII	x	-0,6492	0,7186	-0,2493
	y	0,9945	-0,0291	-0,1011		y	0,1617	0,4506	0,8779
	z	0,1017	0,5129	0,8524		z	0,7432	0,5297	-0,4088
IV	x	0,0673	0,7590	0,6476	VIII	x	0,3052	-0,5870	0,7499
	y	0,0425	-0,6507	0,7582		y	0,5094	0,7659	0,3923
	z	0,9968	-0,0235	-0,0760		z	0,8046	-0,2622	-0,5327

Röntgenstrahl-Untersuchungen folgt [8], dass von den 16 Al-Atomen der Einheitszelle je zwei durch ein Inversionszentrum verbunden sind. Eine Inversion hat jedoch auf einen Feldgradienten keinen Einfluss, so dass durch Inversion verknüpfte Punktlagen durch Kernresonanz nicht unterschieden werden können. Somit bestätigen unsere Untersuchungen die Existenz eines Inversionszentrums.

Ferner wurde bewiesen, was schon aus röntgenographischen Untersuchungen gefolgert wurde [9], dass im Anorthit die Al-Si-Verteilung geordnet ist. Wäre dies nicht der Fall, würde man nicht relativ schmale Signale erhalten, sondern ein ausgeschmirtes Spektrum wie im langfristig erhitzten Mikroklin und Albit. Im Anorthit-Gitter



Figur 4

Stereographische Projektion der Richtungen der z -Hauptachsen des elektrischen Feldgradiententensors am Ort der ^{27}Al -Kerne im Anorthit.

müssen also Si- und Al-Tetraeder, deren Ecken von Sauerstoffatomen gebildet werden, einander in regelmässiger Weise abwechseln, so dass jedes Sauerstoffatom einen Si- und einen Al-Nachbarn besitzt. Somit können alle triklinen Modifikationen der Feldspäte eine Al-Si-Ordnung aufweisen.

Wie aus Tabelle 1 und Figur 4 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die 8 Feldgradienten voneinander sowohl nach Betrag als auch nach Richtung. (Im Albit bzw. Mikroklin betragen die Kopplungskonstanten 3.2 bzw. 3.3 MHz.) Diese Feldgradienten den verschiedenen Al-Punktlagen zuzuordnen, ist noch nicht gelungen.

Wir danken dem Naturhistorischen Museum in Wien und insbesondere Herrn Dr. SCHOLDER für die Überlassung des untersuchten Anorthits. Wir danken Dr. W. HOFFMANN für die Orientierung und Mikrosondenanalyse, Dr. S. GHOSE für seine Mitarbeit zu Beginn der Messungen und Dr. W. SIEBER für seine Hilfe bei der rechnerischen Auswertung mit einem Computer. Schliesslich sei dem Schweiz. Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung der Arbeit gedankt.

Literatur

- [1] E. BRUN, ST. HAFNER, P. HARTMANN, F. LAVES, H. H. STAUB, *Z. Krist.* **113**, 65 (1960).
- [2] E. BRUN, ST. HAFNER, P. HARTMANN, *Helv. phys. Acta* **23**, 495 (1960).
- [3] P. HARTMANN, Dissertation, Universität Zürich (1963).
- [4] G. M. VOLKOFF, H. E. PETCH, D. W. L. SMELLIE, *Can. J. Phys.* **30**, 270 (1952).
- [5] G. M. VOLKOFF, *Can. J. Phys.* **31**, 820 (1953).
- [6] W. F. COLE, H. SØRUM, W. H. TAYLOR, *Acta Cryst.* **4**, 20 (1951).
- [7] D. BRINKMANN, E. BRUN, B. DERIGHETTI, *Helv. phys. Acta* **40**, 381 (1967).
- [8] C. J. E. KEMPSTER, H. D. MEGAW, E. W. RADOSLOVICH, *Acta Cryst.* **15**, 1005 (1962).
- [9] F. LAVES, J. R. GOLDSMITH, *Z. Krist.* **106**, 227 (1955).