

## Growth of $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ crystals and measurement the exact percent of cobalt impurities in the crystal, using radioactive isotopes of $^{54}Mn$ , $^{60}Co$ , $^{57}Co$ and NMRON technique

M.R. Benam

Department of Physics, Payam Noor University, Fariman, Iran  
[mbenam@science1.um.ac.ir](mailto:mbenam@science1.um.ac.ir)

M. Hoseini

Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

J. Pond, and B.G. Turrell

Department of Physics and Astronomy, University of British Columbia, Vancouver,  
B.C., V6T 1Z1, Canada

**Key Words:**  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ , NMRON (*Nuclear Magnetic Resonance on Oriented Nuclei*) and Antiferromagnetic

**Abstract:** In this paper,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  crystals with monoclinic structure, for the study of magnetic hyperfine field in magnetic crystal at low temperature, have been grown. To study the effect of impurities on  $T_1$  (spin-lattice relaxation time), crystals with different percent of  $^{59}Co$  impurities, from saturated mixed solution of  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  and  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  at temperature of 300°K, have been grown. The percent of cobalt impurities in the solution and crystal was determined by using the radioactive isotopes of  $^{54}Mn$ ,  $^{60}Co$  and  $^{57}Co$  as probes. The result indicated that the ratio of  $^{59}Co/^{55}Mn$  was about 6.2% which has a good correspondence with the results of the NMRON spectrum of  $^{54}Mn$  in low temperatures ( $T < 100mK$ ).

## پژوهشی

**رشد تک بلورهای  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  و تعیین درصد ناخالصی  $^{59}Co$   
در بلوور با استفاده از ایزوتوپهای رادیواکتیو  $^{54}Mn$ ,  $^{59}Co$ ,  $^{60}Co$  و NMRON  
و روش**

محمد رضا بنام

بنچش فیزیک دانشگاه پیام نور قریمان - ایران

سید محمد حسینی

بنچش فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد - ایران

جیمز پوند و براین تارل

بنچش فیزیک دانشگاه بریتیش کلمبیا - کانادا

(دریافت مقاله ۱۳۸۰/۹/۱۳ دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۱/۵/۲)

چکیده: در این کار پژوهشی بلورهای  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  با ساختار تک میل، برای مطالعه میدانهای فوق ریز در بلورهای مغناطیسی در دماهای پایین، رشد داده شدند. برای مطالعه اثر ناخالصی بر زمان  $T_1$  (زمان واهلش اسپین - شبکه) این بلورهای با درصدهای مختلف  $^{59}Co$  از محلول آبی اشباع شده در دمای  $300\text{ K}$  رشد داده شدند. آنگاه در صد ناخالصی  $^{59}Co$ , با استفاده از ایزوتوپهای  $^{54}Mn$ ,  $^{59}Co$  و  $^{60}Co$  تعیین شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که نسبت  $^{59}Co/^{55}Mn$  در حدود ۶/۲٪ است. درستی این نتایج با استفاده از طیف NMRON ایزوتوپ  $^{54}Mn$  در دماهای پایین ( $T < 100\text{ mK}$ ), مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: بلورهای  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  و  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , NMRON, روش

پاد فرومغناطیسی.

[www.SID.ir](http://www.SID.ir)

## مقدمه

بلورها با توجه به خواص مغناطیسی آنها در حالت کلی به دو گروه تقسیم می‌شوند. بلورهایی مانند مواد فرو و پاد فرومغناطیسی، که در غیاب میدان مغناطیسی، دارای ساختار مغناطیسی منظم اند، و بلورهایی که ساختار مغناطیسی منظم ندارند. بلورهای نوع اول علاوه بر نظام مغناطیسی دارای نظام در توزیع جرم و بار نیز هستند. بلورهای  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  از این گروه اند. این بلورها دارای ساختار بلوری تک میل بوده که در آنها  $\beta = 99.42^\circ$  است [۱]. این بلورها زیر دمای نیل  $T_N = 1.6K$  نظام پاد فرومغناطیسی دارند. از این رو نمونه‌های مناسبی را برای مطالعه میدانهای فوق ریز در بلورهای مغناطیسی در دمای پایین تشکیل می‌دهند.

یاخته یکه آن دارای چهار واحد فرمول  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  است و موقعیت یونها و آرایش آنها با استفاده از پراش پرتو X تعیین شده است [۲]. ساختار مغناطیسی آن نیز به روش پراش نوترون [۳] و روش NMR [۴] مورد مطالعه قرار گرفته است. بلور فوق، زیر دمای  $T_N = 1.6K$  از فاز پارامغناطیس به فاز پاد فرومغناطیس تبدیل می‌شود. تعییرات فاز بلوری مذکور در دماهای پایین با استفاده از روش NMRON یا روش NMR on Oriented Nuclei بررسی و مطالعه اثر ناخالصی کالت و خواص مغناطیسی آن، در دماهای بسیار پایین ( $< 100mK$ )، لازم است که در صد ناخالصی کالت به دقت تعیین شود. برای این منظور بلورهایی با ابعاد کوچک را از محلول اشباع آبی در دمای اتاق رشد داده و سپس برای وارد کردن ناخالصی‌های  $^{59}Co$ ، آنها را در محلول آبی اشباع  $CoCl_2 \cdot 6H_2O + MnCl_2 \cdot 4H_2O$  قرار دادیم. در صد ناخالصی  $Co$  وارد شده در نقاط بلوری  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  را نمی‌توان از نسبت  $^{59}Co / ^{55}Mn$  واقع در محلول اشباع آنها به دست آورد، زیرا فعالیت این یونها در قرار گرفتن در نقاط شبکه یکسان نیست. به همین دلیل از ایزوتوپهای رادیواکتیو  $^{54}Mn$ ،  $^{60}Co$  و  $^{57}Co$  برای تعیین در صد دقیق ناخالصی کالت در بلور رشد داده، استفاده شد.

## روش آزمایش

برای تهیه و رشد بلورهای  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  از حل کردن  $MnCl_2$  محصول Chemical Fisher با درجهٔ خلوص ۹۹,۹٪ در آب مقطمر، محلول اشباع آبی

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  تهیه شد. پس از عبور محلول از صافی محلول حاصل را، به مدت ۱۲ ساعت در دمای ثابت  $30^\circ\text{C}$  نگه داشتیم. پس از تبخیر و ایجاد هسته های کوچک بلوری، چند نمونه مناسب از آنها را اختیار کرده و در ظرف جداگانه ای شامل محلول اشباع در دمای مذکور قرار دادیم تا بلور رشد کند و به ابعاد  $2 \times 0.5 \times 1\text{cm}$  برسد. آنگاه محلول آبی  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  به اندازه  $25.0523\text{g}$  به  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  به اندازه  $27.094\text{g}$  تهیه شد که تعداد کل یونهای  $^{55}\text{Mn}$  و  $^{59}\text{Co}$  در محلول عبارتند از:

$$N_{\text{Mn}} = N_A \left( \frac{25.0523}{55 + 2 \times 35.45 + 4 \times 2 + 4 \times 16} \right) = 1.266 \times 10^{-1} N_A$$

$$N_{\text{Co}} = N_A \left( \frac{2.7094}{59 + 2 \times 35.45 + 6 \times 2 + 6 \times 16} \right) = 1.139 \times 10^{-2} N_A$$

که در آن  $N_A$  عدد آووگادرو است. لذا کسر یونهای  $^{59}\text{Co}$  در محلول عبارت است از

$$\frac{N_{\text{Co}}}{N_{\text{Mn}}} = 0.09 = 9\%$$

کسر یونهای  $^{59}\text{Co}$  در بلور، از یونهای موجود در محلول کمتر خواهد بود. برای تعیین دقیق کسر یا درصد یونهای کپالت در بلور، از فعالیت ایزوتوبهای رادیو اکتیو استفاده شد. برای این منظور به محلول اشباع، ایزوتوبهای  $^{54}\text{Mn}$ ،  $^{60}\text{Co}$  و  $^{57}\text{Co}$  اضافه شدند. سپس بلور را در این محلول قرار دادیم تا در دمای ثابت  $30^\circ\text{C}$  رشد کند و ایزوتوبهای  $\text{Co}$  و  $\text{Mn}$  در نقاط شبکه قرار گیرند. پس از آن برای جلوگیری از آلودگی با مواد رادیو اکتیو، در محلول نا رادیو اکتیو  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  رشد داده شد.

#### برداشتها

برای تعیین درصد ناخالصی  $^{59}\text{Co}$  در بلور حاصل و فعالیت محلول اصلی، بلور و زمینه به مدت ۱۰۰۰ ثانیه در فاصله  $50$  سانتیمتری از آشکارساز Ge قرار داده شدند و هریک از خطوط با استفاده از دستگاه آنالیزرهای  $\text{MCA}$  (Multi Chanal Analyser) شمارش شد و نتایج در جدول ۱ آمده اند.

برای تعیین کسری از یونها که به داخل بلور راه می یابند، می توان آن را از نسبت فعالیت آنها در بلور به فعالیت محلول + بلور محاسبه کرد. در مورد ایزوتوب  $^{54}\text{Mn}$  این کسر برابر با  $0.181$  و در مورد ایزوتوبهای  $\text{Co}$  برابر با  $0.125$  است.

جدول ۱- فعالیت هر یک از ایزوتوپهای موجود در بلور.

ایزوتوپ	انرژی $\gamma$ (KeV)	شمارش خالص زمینه	شمارش در بلور	شمارش در بلور و محلول
$^{57}Co$	۱۲۲	۱۸۲۴	۹۸۰۷	۶۲۹۷۷۴
$^{54}Mn$	۸۳۵	۱۱۶۴	۵۸۴۲	۲۶۰۲۴۰
$^{60}Co$	۱۱۷۰	۲۴۷	۹۴۰	۶۲۷۳۲
$^{60}Co$	۱۲۳۰	۲۲۰	۸۶۱	۵۶۵۸۷

اگر  $r$  نسبت یونهای  $^{59}Co$  به  $^{54}Mn$  در بلور فرض شود، آنگاه خواهیم داشت

$$r = \left( \frac{^{59}Co}{^{55}Mn} \right)_{\text{محلول}} \times \left( \frac{0.0125}{0.0181} \right) = 6.2 \times 10^{-2} = 6.2\%$$

بنابراین در صد واقعی برابر با ۶.۲٪ خواهد بود. از آنجا که هر یون Mn در بلور مذکور دارای ۶ همسایه است، بنابراین احتمال اینکه یک یون Mn دارای  $n$  نزدیکترین همسایه از یون Co باشد، عبارت است از

$$P(n) = r^n (1-r)^{6-n} C_6^n$$

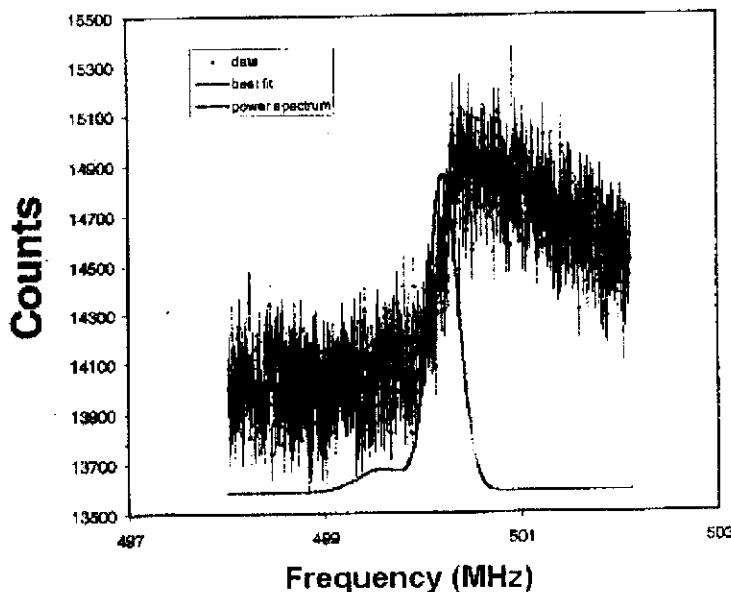
$$\text{که در آن } C_6^n = \frac{6!}{n!(6-n)!} \text{ است.}$$

به این ترتیب کسری از یونهای  $^{54}Mn$  که در نقاطی از شبکه قرار می‌گیرند که نزدیکترین همسایه‌های آن یک یا دو یون Co است، برابر خواهد شد با

$$P(1) = 0.271 \quad P(2) = 0.04$$

اما وجود یونهای کیالت باعث تغییر میدان فوق ریز در محل هسته های  $^{54}Mn$  و بنابراین ایجاد خطوط اقماری در طیف تشیدیدی آن می‌شود که شدت این خطوط نسبت به خط اصلی، بستگی به کسر یونهای مغذوش شده  $^{54}Mn$  یعنی (۱)P و (۲)P و .... دارد.

طیف تشیدیدی خط  $^{54}Mn$  در نمونه بلوری با ۶.۲ در صد کیالت به روش NMRON در شکل ۱ آمده است [۶]. خط اقماری در ناحیه بسامد ۴۹۹.۶MHz پایین تر از بسامد اصلی ۲۲MHz، با شدت در حدود ۰.۲۰ خط اصلی قابل آشکار بوده است که با مقدار (۱)P محاسبه شده، مطابقت خوبی دارد.



شکل ۱ - طیف NMRON مربوط به  $54\text{Mn}$  در نمونه بلوری  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  به ازای  $2/2$  درصد کیالت، سامد تشدید اصلی  $22\text{MHz}$  و خط اقماری  $499.6\text{ MHz}$  است.

#### مراجع

- 1- Groth P. (1908) Chemical Krystallographie, Vol. 1, P.238, (Wilhelm Engelmann, Liepzig).
- 2- Zalkin A., Forrester J.D. and Templeton D.H. (1964) Inorganic Chemistry, Vol.1, No.4, P.525 .
- 3- Altman R.F.and Spooner S. (1975) Physical Rev. B. 11 No. 1, P.458.
- 4- Spence R.D.and Nagarajan V. (1966) Phys. Rev. 149, P. 191.
- 5- LeGrors M., Kotlicki A. and Turrell B.G. (1993) Hyperfine Interactions 77,P.203.
- 6- Benam M.R., Pond J., Kotlicki A and Turrell B.G.( 2000 ) The 56th Canadian Association of Physics Congress, Victoria CANADA.