

Growth of $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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*

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: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NMRON (Nuclear Magnetic Resonance on Oriented Nuclei) and Antiferromagnetic

Abstract: In this paper, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 $^{59}\text{Co}/^{55}\text{Mn}$ was about 6.2% which has a good correspondence with the results of the NMRON spectrum of ^{54}Mn in low temperatures ($T < 100\text{mK}$).

پژوهشی

رشد تک بلورهای $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و تعیین در صد ناخالصی ^{59}Co
در بلور با استفاده از ایزوتوپهای رادیواکتیو ^{54}Mn ، ^{60}Co و ^{57}Co
و روش NMRON

محمد رضا بنام

بخش فیزیک دانشگاه پیام نور فریمان - ایران

سید محمد حسینی

بخش فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد - ایران

جیمز پوند و براین تارل

بخش فیزیک دانشگاه بریتیش کلمبیا - کانادا

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

چکیده: در این کار پژوهشی بلورهای $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 بلورها با در صد های مختلف ^{59}Co از محلول آبی اشباع شده در دمای 300K رشد داده شدند. آنگاه در صد ناخالصی ^{59}Co ، با استفاده از ایزوتوپهای ^{54}Mn ، ^{60}Co و ^{57}Co تعیین شد. نتایج حاصل نشان می دهد که نسبت $^{59}\text{Co}/^{55}\text{Mn}$ 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.

واژه های کلیدی: بلورهای $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، روش NMRON

پاد فرو مغناطیس.

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 نظم مغناطیسی دارای نظم 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 $\beta = 99^\circ 42'$ است [۱]. این بلورها زیر دمای نیل $T_N = 1/7K$ نظم پاد فرومغناطیسی دارند. از این رو نمونه‌های مناسبی را برای مطالعه میدانهای فوق ریز در بلورهای مغناطیسی در دمای پایین تشکیل می‌دهند.

یاخته یکۀ 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 $T_N = 1/7K$ از فاز پارامغناطیس به فاز پاد فرومغناطیس تبدیل می‌شود. تغییرات فاز بلوری مذکور در دماهای پایین با استفاده از روش NMRON یا روش NMR on Oriented Nuclei مورد مطالعه قرار گرفته است [۵]. به هر حال برای بررسی و مطالعه اثر ناخالصی کبالت و خواص مغناطیسی آن، در دماهای بسیار پایین ($100mK$)، لازم است که در صد ناخالصی کبالت 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 کبالت 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 درجه خلوص ۹۹٫۹٪ در آب مقطر، 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 300°K نگه داشتیم. پس از تبخیر و ایجاد هسته‌های 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 $0.2 \times 0.5 \times 1 \text{ cm}$ برسد. آنگاه محلول آبی $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به اندازه 25.0523 g و $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ به اندازه 2.7094 g تهیه شد که تعداد کل یونهای ^{55}Mn و ^{59}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}Co در محلول عبارت است از

$$(N_{\text{Co}}/N_{\text{Mn}})_{\text{محلول}} = 0.09 = 9\%$$

کسر یونهای ^{59}Co در بلور، از یونهای موجود در محلول کمتر خواهد بود. برای تعیین دقیق کسر یا درصد یونهای کبالت در بلور، از فعالیت ایزوتوپیهای رادیو اکتیو استفاده شد. برای این منظور به محلول اشباع، ایزوتوپیهای ^{54}Mn ، ^{60}Co و ^{57}Co اضافه شدند. سپس بلور را در این محلول قرار دادیم تا در دمای ثابت 300°K رشد کند و ایزوتوپیهای Co و 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}Co در بلور حاصل و فعالیت محلول اصلی، بلور و زمینه به مدت ۱۰۰۰ ثانیه در فاصله ۵۰ سانتیمتری از آشکارساز Ge قرار داده شدند و هریک از خطوط با استفاده از دستگاه آنالیزر چند کاناله (MCA - Multi Chanal Analyser) شمارش شد و نتایج در جدول ۱ آمده اند.

برای تعیین کسری از یونها که به داخل بلور راه می‌یابند، می‌توان آن را از نسبت فعالیت آنها در بلور به فعالیت محلول + بلور محاسبه کرد. در مورد ایزوتوپ ^{54}Mn این کسر برابر با ۰.۰۱۸۱ و در مورد ایزوتوپیهای Co برابر با ۰.۰۱۲۵ است.

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

شمارش در بلور و محلول	شمارش در بلور	شمارش خالص زمینه	انرژی γ (KeV)	ایزوتوپ
۶۲۹۷۷۴	۹۸۰۷	۱۸۲۴	۱۲۲	^{57}Co
۲۶۰۲۴۰	۵۸۴۲	۱۱۶۴	۸۳۵	^{54}Mn
۶۲۷۳۲	۹۴۵	۲۴۷	۱۱۷۰	^{60}Co
۵۶۵۸۷	۸۶۱	۲۲۰	۱۳۳۰	^{60}Co

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

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

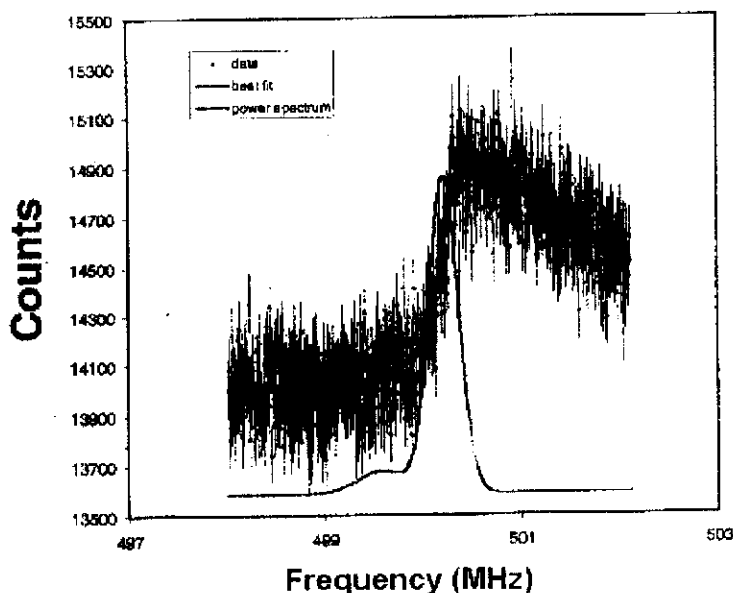
$$\text{که در آن } C_6^n = \frac{6!}{n!(6-n)!} \text{ است.}$$

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

$$P(1) = 0.271 \text{ و } P(2) = 0.04$$

اما وجود یونهای کبالت باعث تغییر میدان فوق ریز در محل هسته های ^{54}Mn و بنابراین ایجاد خطوط اقماری در طیف تشدید آن می شود که شدت این خطوط نسبت به خط اصلی، بستگی به کسر یونهای مغشوش شده ^{54}Mn یعنی $P(1)$ و $P(2)$ و دارد.

طیف تشدید خط ^{54}Mn در نمونه بلوری با ۶٫۲ در صد کبالت به روش NMRON در شکل ۱ آمده است [۶]. خط اقماری در ناحیه بسامد ۴۹۹٫۶MHz، پایین تر از بسامد اصلی ۵۰۰٫۲۲MHz، با شدت در حدود ۰٫۲۰ خط اصلی قابل آشکار بوده است که با مقدار $P(1)$ محاسبه شده، مطابقت خوبی دارد.



شکل ۱ - طیف NMRON مربوط به ^{54}Mn در نمونه بلوری $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به ازای ۶٫۲ درصد کبالت، بسامد تشدید اصلی 500.22MHz و خط اقماری، 499.6MHz است.

مراجع

- 1- Groth P. (1908) Chemical Krystallographie, Vol. 1, P.238, (Wilhelm Engelmann, Leipzig).
- 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- LeGros 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.