

05

Изучение особенностей фазовых переходов в системе „железо—поверхность наноглин“ с помощью мессбауэровской спектроскопии

© А.А. Залуцкий

Ярославский государственный технический университет
E-mail: zalutskii@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 июня 2014 г.

Представлены экспериментальные результаты по изучению фазовых переходов для соединений железа, локализованных в системах пониженной размерности (наноглинах) природного происхождения. Впервые методом мессбауэровской спектроскопии установлены условия наблюдения фазового перехода ($I_c \xrightarrow{188\text{ K}} I_h$) в тонких пленках льда, адсорбированных на поверхности типичных представителей глин. По разработанной методике приводятся данные по географии обменных комплексов железа на алюмосиликатной поверхности глин.

В последние годы стало понятно, что необычные свойства наночастиц свойственны не только искусственно синтезированным материалам, но и природным минеральным объектам. Одним из эффективных физических методов исследования указанных систем является мессбауэровская спектроскопия (МС). С одной стороны, выбор данного метода обусловлен спецификой объектов исследования: многокомпонентностью и ультрамалыми размерами частиц (1–100 nm). С другой стороны, дополнительно нельзя не учитывать потенциальную возможность получения методом МС одновременно информации локального характера в тесном сочетании с данными о кооперативных явлениях (наличие в объектах магнитного упорядочения и характера спиновых конфигураций, особенностей фазовых переходов (ФП) и фононного спектра кристалла). Однако все ранее реализуемые подходы методом МС при исследовании природных систем (см., например, [1] и ссылки в ней) носили формально качественный характер. Они по существу не решали задачу получения количественной информации, которая необходима для

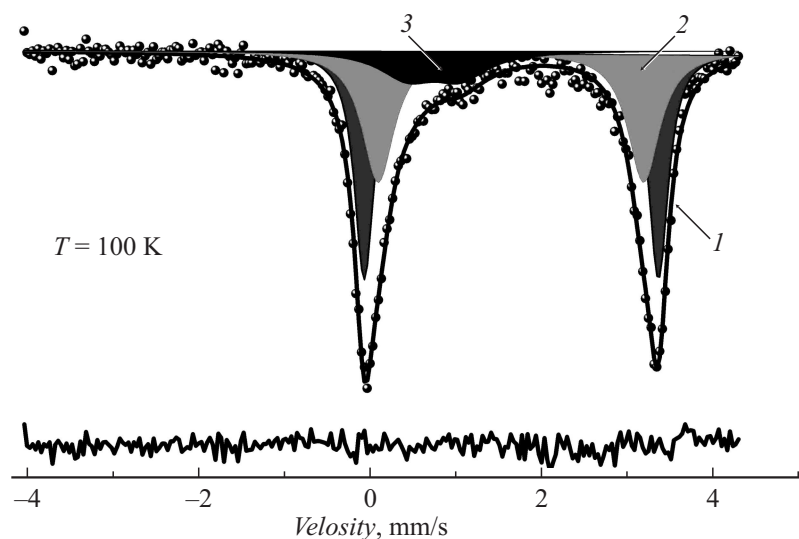


Рис. 1. Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в системе „железо–поверхность монтмориллонита“. 1 — фаза 1 для Fe^{2+} , 2 — фаза 2 для Fe^{2+} , 3 — фаза для Fe^{3+} .

корректного сравнения с другими физическими методами. Частичному исправлению указанной проблемы и посвящена настоящая статья.

Цель настоящей работы — исследование методом МС фазовых переходов двух типов „порядок–беспорядок“ и „порядок–порядок“ для соединений железа, локализованных на поверхности слоистого алюмосиликата (монтмориллонита) при изменении температуры.

В нашем случае модельная система представляла собой „обменное железо–минерал“, где в качестве носителя выбран типичный представитель глинистых минералов монтмориллонит (2:1). „Обменные“ формы минералов, которые готовили по стандартной методике, и кинетика временной трансформации форм железа для системы „обменное железо–минерал“ подробно представлены в работе [2]. Для проведения мессбауэровских температурных исследований (90–330 К) использовалась установка на базе анализатора NTA-1024 [1,2]. Математическая обработка экспериментальных спектров осуществлялась программным комплексом MSTools, созданным на физическом факультете МГУ В.С. Русаковым [3].

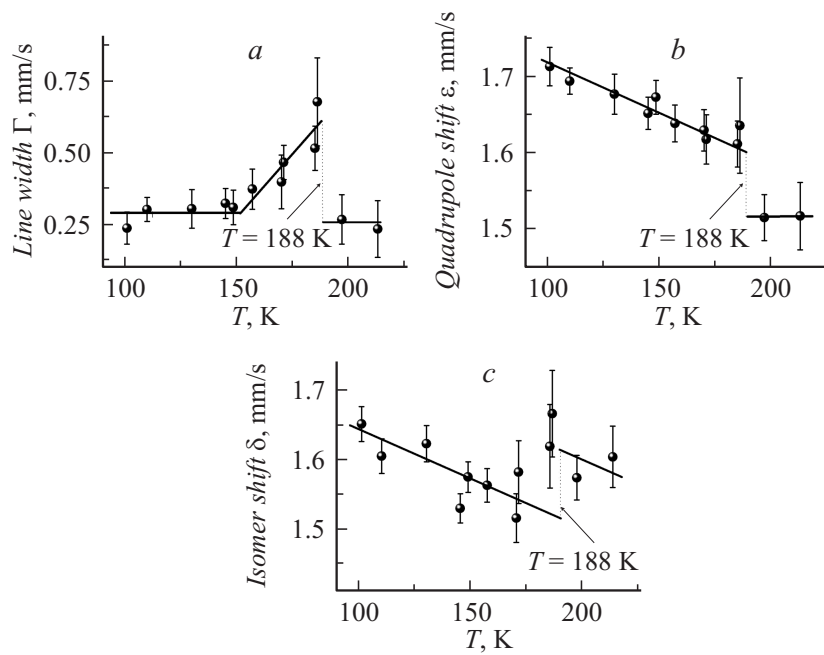


Рис. 2. Температурные зависимости ширины (а), квадрупольного смещения (b) и изомерного сдвига (с) мессбаэровской линии спектра ядер ^{57}Fe для системы „ $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ –лед–поверхность монтмориллонита“. Стрелка указывает фазовый переход ($I_c \xrightarrow{188\text{ K}} I_h$) в тонких пленках льда, адсорбированных на поверхности глины.

Парамагнитная фаза соединений железа описывается суперпозицией мессбаэровских дублетов, диагностируемых по своим параметрам как двух- и трехвалентное железо (рис. 1). Отметим, что в нашем случае комплекс $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ (в отличие от [4]) адсорбируется в межслоевом пространстве и/или на сколах поверхности монтмориллонита и соответственно существует в двух формах: фаза (1) и фаза (2). Представленные на рис. 2, а–с температурные зависимости мессбаэровских параметров (ширины (Γ), величин квадрупольного смещения (ϵ) и сдвига (δ) линии поглощения) для фазы (1) наглядно демонстрируют скачкообразное поведение вблизи температуры 188 К. Методом МС такой переход для

исследуемой системы экспериментально зарегистрирован нами впервые и требует специального обсуждения.

Проанализировав достаточно широкий спектр самих модификаций льда (13 кристаллических и 3 аморфных фаз), исследования фазовых переходов между ними с помощью рентгеновской [5] и нейтронной дифрактометрии [6], а также ранние работы по МС для замороженных растворов хлоридов двухвалентного железа (см., например, [4]), мы пришли к выводу, что при нагревании образцов льда в области температур от 150 до 190 К может происходить фазовый переход первого рода: лед кубический (I_c) трансформируется в гексагональный (I_h). Совпадение значения температуры этого перехода и температуры, при которой в нашем эксперименте регистрировался скачок в величине квадрупольного смещения (рис. 2, *b*), является экспериментальным подтверждением того, что фазовый переход ($I_c \xrightarrow{188\text{ К}} I_h$) действительно имеет место.

При исследовании льдов (в частности I_c и I_h) методом некогерентного неупругого рассеяния нейтронов (ННРН) (см., например, обзор [7]) для объяснения характера расщепления полосы трансляционных колебаний молекул в указанных системах была предложена модель, в рамках которой в кристаллах льда присутствуют два вида водородных связей с разными силовыми константами: на одну слабую приходится две сильные. Отметим, что теоретическое соотношение (2:1) в соответствии с правилами Бернала–Фаулера [8] справедливо для льда I_c , тогда как в случае I_h может нарушаться, поскольку только треть из всех водородных связей между гексагональными слоями из геометрических соображений могут иметь сильную связь. Для уточнения отношения водородных связей при использовании метода МС мы предлагаем подход, учитывающий сведения по температурному сдвигу (δ_T) экспериментальной линии (рис. 2, *c*) с дополнительно полученными значениями температуры Дебая (Θ_D) из изменения площади спектра в рамках высокотемпературного приближения. При этом оценка силовых констант упругости для системы „ $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ –лед–минерал“, полученная подобно [9] из температурной зависимости доплеровского сдвига второго порядка для линии поглощения на основании анализа первой квантовой поправки к классическому пределу, может служить косвенным экспериментальным подтверждением ранее выбранной теоретической модели для соотношения водородных связей (2:1) в гексагональном льду (I_h).

В пользу применения указанной выше методики говорят ранние исследования для широкого спектра модельных и природных объектов [2]. Здесь стоит только с методической точки зрения (детали в [2]) побеспокоиться о том, чтобы концентрация примеси в объекте была достаточной для успешного проведения мессбауэровского эксперимента и одновременно низкой, чтобы считать, что примеси не взаимодействуют друг с другом. Поскольку детальное определение структуры межслоевого пространства глины выходит за рамки настоящего сообщения, сделаем два замечания. Во-первых, на нанометровом масштабе о „стеклоподобности“ данной фазы вряд ли можно говорить, так как она не является „чистым“ стеклом по способу приготовления. При этом экспериментальное обнаружение бозонного пика (БП), характерного для различного по своей природе широкого набора аморфных материалов, потребует, с одной стороны, дополнительных низкотемпературных исследований [10], а с другой — модификации классического мессбауэровского эксперимента с помощью нового метода ядерного резонансного неупругого рассеяния (ЯРНР) [11]. Однако в наших системах потенциальные предпосылки для обнаружения БП все же имеются, что проявляется в тенденции перераспределения плотности колебательных состояний в сторону акустической ветви фононов. Во-вторых, имеющийся на настоящий момент фактический материал [2] не противоречит альтернативному объяснению, в котором силикатные слои глины и межслоевые комплексы железа в совокупности с водой образуют единое целое. Такое композиционное представление базируется, с одной стороны, на специфике кристаллохимии минерала [12], для которого межслоевая сетка воды является частью структуры, а с другой — силикатную подложку целесообразно описывать с использованием механизмов фрактальной перколяции и обобщенного броуновского движения [13]. В пользу „включения“ самоподобной структуры говорит то, что она объясняет на качественном уровне изменение значений коэффициентов диффузии (см., например, [14]) для различных комплексов железа в объеме коллоидной системы при приближении последних к фрактальной поверхности. Необходимо также учитывать параллельно идущий конкурирующий процесс по агрегации частиц железа („ионы→димеры→кластеры“, кинетику см. [2]) в объеме коллоидного раствора. Но анализ мессбауэровских данных показал, что доминирующим фактором является все же наличие в системе глинистой поверхности. Подтверждением вышесказанному могут служить наши

результаты по исследованию электрокинетических свойств глин [14], которые согласно [13] могут быть легко трансформированы на „фрактальный язык“. Предложенный выше подход косвенно подтверждается рядом модельных опытов (см., например, [15]) и/или исследованиями „чисто“ природных систем, для которых, по мнению [16], характерна фрактальная организация почвенных коллоидов.

Применение методики искусственно текстурированных (ИТ) или ориентированных образцов (детали см. в [2]) позволило нам диагностировать места локализации обменной формы Fe^{2+} (фаза-2). На основании математического анализа мессбауэровских спектров, полученных при различной геометрии опыта (направление распространения гамма-квантов выбиралось перпендикулярно и параллельно алюмосиликатной плоскости (d_{001})), можно заключить, что фаза-2 Fe^{2+} в основном сосредоточена в гексагональных лунках, образованных кислородами тетраэдрического слоя минерала. Отметим, что применение методики ИТ для глинистых образцов полезна и при анализе соединений трехвалентного железа, позволяющего определить, например, энергию „связи“ атомов Fe^{3+} с поверхностью. Поэтому первоначально высказанная нами идея на качественном уровне [17] и количественно реализованная в [14] позволяет с энергетической точки зрения объяснить, почему для различных соединений трехвалентного железа (ионов, димеров, кластеров), находящихся в парамагнитном состоянии и используемых в качестве метки, никем ранее не был зафиксирован ФП во льду. В пользу такого объяснения наглядно говорят значения коэффициентов диффузии и энергии активации, полученные методом МС в рамках различных физических моделей [14].

Однако обнадеживающим может быть использование трехвалентного железа не в качестве метки, а предрасположенность самих атомов Fe^{3+} образовывать магнитоупорядоченные системы как в „чистом“ виде [1], так и на глинистой поверхности (детали временной и структурной кинетики фаз см. в [2]). Для оксидов железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), находящихся в „чистом“ состоянии, характерен магнитный ФП „порядок–порядок“, который условно можно назвать спин-переориентационным или ориентационным и известным как переход Морина [18]. В нашем случае при наличии глинистой подложки для системы „ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ –минерал“ механизм переориентации с изменением температуры носит релаксационный характер (рис. 3). Поэтому для получения количественных характеристик необходимы дополнительные исследования, в част-

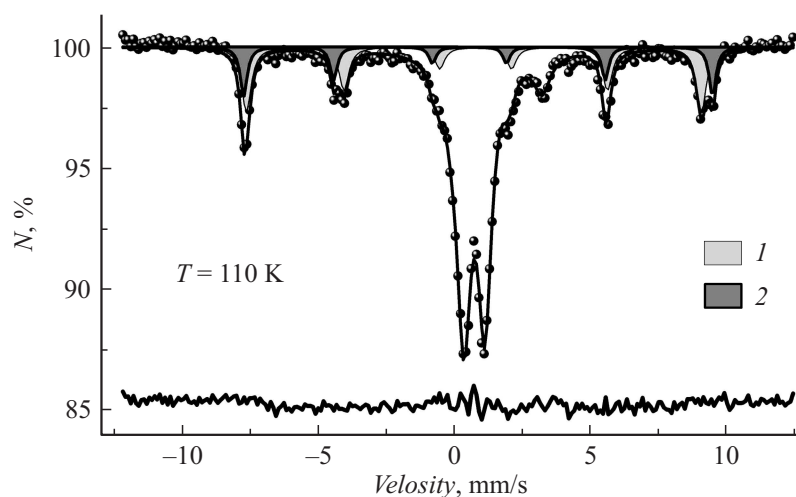


Рис. 3. Результат модельной расшифровки мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в системе „гематит–монтмориллонит“, иллюстрирующий разрешение „релаксационного синглета“ (при $T = 290\text{ K}$) с помощью понижения температуры образца ($T = 110\text{ K}$) и перехода его в зону переориентации (1 — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (слабый ферромагнетизм) и 2 — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (антиферромагнетизм)).

ности с применением внешнего магнитного поля. Вторую систему ($\beta\text{-FeOOH}$ в „чистом“ виде и/или „гидроксид–минерал“) традиционно анализируют в рамках различных моделей для магнитного ФП „порядок–беспорядок“ [18]. По нашим предварительным результатам температурную трансформацию мессбауэровских спектров корректнее описывать в рамках квантового подхода [19], обсуждение и количественная реализация которого выходит за рамки настоящей статьи.

Список литературы

- [1] Бабанин В.Ф., Трухин В.И., Карпачевский Л.О., Иванов А.В., Морозов В.В. Магнетизм почв. Ярославль: ЯГТУ, 1995. 223 с.
- [2] Залуцкий А.А., Степанов Е.Г. Физические методы исследования твердофазных реагентов и катализаторов. Ярославль: ЯГТУ, 2005. 312 с.

- [3] *Русаков В.С.* Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы, 2000. 431 с.
- [4] *Dezsi I., Kesthelyi L., Molnar B., Pocs L.* // Phys. Lett. 1965. V. 18. P. 28.
- [5] *Ефимов В.Б., Изотов А.Н., Левченко А.А.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. В. 8. С. 662.
- [6] *Балагуров А.М., Баркалов О.И., Колесников А.И.*, и др. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. В. 1. С. 30.
- [7] *Желиговская Е.А., Маленков Г.Г.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. В. 1. С. 64.
- [8] *Берналь Дж., Фаулер Р.* // Успехи физических наук. 1934. Т. XIV. В. 5. С. 586.
- [9] *Марадудин А.* Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир. 1968. 432 с.
- [10] *Буишвили Л.Л., Захаров Л.Ж., Кахнашвили И.Н., Топчишвили Г.Л.* // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 111. В. 2. С. 759.
- [11] *Chitakov A.I., Monaco G., Monaco A.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. P. 106. P. 225 501.
- [12] *Грим Р.Е.* Минералогия глин. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 452 с.
- [13] *Соколов И.Б.* // Успехи физических наук. 1986. Т. 150. В. 2. С. 221.
- [14] *Залуцкий А.А.* // Поверхность. Рентг., синхротр. и нейтр. исслед. 2014. № 6. С. 51.
- [15] *Лунёв И.В., Нигматуллин Р.Р., Завидонов А.Ю.* и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 11. С. 127.
- [16] *Федотов Г.Н., Добровольский Г.В., Путляев В.И.* и др. // Почвоведение. 2007. № 7. С. 823.
- [17] *Залуцкий А.А., Кузьмин Р.Н.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 11. С. 73.
- [18] *Суздаев И.П.* Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах. М.: КРАСАНД, 2012. 480 с.
- [19] *Чуев М.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. В. 6. С. 323.